ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND **HERMANN KOPP.**

BAND CLIII.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1870.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND LXXVII.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1870.

Inhaltsanzeige des CLIII. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Zweites Heft.

Drittes Heft.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CLIII. Bandes erstes Heft.

Ueber die Gährung und die Quelle der Muskelkraft;

von *Justus v. Liebig.*

(Vorgetragen in der Sitzung der k. Academie der Wissenschaften vom 9. Mai 1868 und 5. November 1869.)

I. Die Alkoholgährung.

Aus einer Reihe von Versuchen über das Verhalten der Hefe in der Alkoholgährung hat Pasteur vor neun Jahren (Ann. de Ch. et de Phys., III. Serie, Tome LVIII, p. 323) den Schlufs gezogen, dafs die von mir aufgestellte Erklärung der Wirkung der Hefe auf den Zucker einer jeden Grundlage ermangele. Ich hatte angenommen, dafs das Zerfallen der gährungsfähigen Materie in einfachere Verbindungen zurückgeführt werden müsse auf einen Spaltungsprocefs, der im Ferment bestehe, und dafs die Wirkung des Gährungserregers auf die gährungsfähige Substanz fortdauere oder ihr Ende finde mit der Dauer oder der Beendigung des im Fermente bestehenden Umsetzungsprocesses.

Die Umlagerung der Zuckeratome im Zuckermolecul sei demnach eine Folge der Zersetzung oder Umlagerung eines oder einiger Bestandtheile des Fermentes, sie finde nur bei Berührung beider statt.

Die Ansicht Pasteur's über die Gährung ist folgende: „Der chemische Vorgang der Gährung ist wesentlich eine die Lebensacte der Hefe begleitende Erscheinung; sie fängt damit an und endigt damit; eine Alkoholgährung ohne gleichzeitige Organisation, Entwickelung und Vermehrung, d. h. ohne fortgesetztes Leben, findet niemals statt" (S. 359).

Pasteur betrachtet also die Gährung als einen chemischen Procefs, der einen physiologischen begleite und davon abhängig sei; die Lebensacte des Fermentes bedingten das Zerfallen des Zuckeratoms. Diese Ansicht hatte schon vor 20 Jahren ihre Vertreter gefunden, wie ich in meinen chemischen Briefen (XX. Brief) weitläufig auseinandergesetzt habe; die Natur der Hefe war mir zur Zeit, in der ich meine Ansicht über die Gährung entwickelte, wohl bekannt, aber der physiologische Procefs berührte nicht mein Gebiet; was ich versuchte war, den chemischen Vorgang der Zersetzung des Zuckers auf einen einfachen, alle ähnliche Processe umfassenden Ausdruck zurückzuführen.

Auf das, was ich zu erklären versuchte, nämlich die Spaltung der gährungsfähigen Substanz in Berührung mit der Hefenzelle, ist Pasteur nicht eingegangen, und indem er uns mit einem „Lebensacte" als den Grund der Gährung abfindet, setzt er an die Stelle einer Erklärung eine Thatsache, die für sich der Erklärung bedarf.

Von dem chemischen Standpunkte aus, den ich nicht aufgeben möchte, ist ein „Lebensact" ein „Bewegungszustand", und in diesem Sinne genommen steht die Ansicht Pasteur's nicht im Widerspruch mit der meinigen und ist keine Widerlegung derselben. Man beobachtet, so sagte ich, dafs die Hefe beim einfachen Aufbewahren unter Wasser sich verändert und zuletzt wie ein thierischer Stoff in Fäulnifs übergeht; dieser Vorgang hat einen Anfang, eine gewisse Dauer und eine Ende; diefs setzt voraus, dafs die Theile der Hefe

sich in einem Zustande der Umlagerung, des Ortswechsels, das ist in einer Bewegung befinden, deren Ende ein Zerfallen in andere, einfachere Verbindungen ist, die sich beim Abschlufs der Luft nicht weiter ändern; in diesem Falle, wo die eingetretene Bewegung aufhört, tritt ein Gleichgewichtszustand ein.

Dieser Bewegungszustand ist ganz unabhängig von der Mitwirkung anderer Körper; man beobachtet ferner, dafs eine ganze Anzahl von Substanzen, wenn sie in Berührung mit Hefe gebracht werden, eine Aenderung in der Anordnung ihrer Atome erleiden, die darin besteht, dafs sich neue Producte daraus bilden; Zucker z. B. verhält sich damit genau so, wie wenn er ein Theil oder Bestandtheil der Hefenzelle wäre, es findet eine Umlagerung oder Verschiebung der Zuckeratome statt.

Ich hatte die Wirkung, welche das Ferment auf den gährungsfähigen Körper ausübt, mit der Wirkung der Wärme auf organische Molecule verglichen; bei beiden wirke eine Bewegung auf die innere Anordnung der Atome ein. Essigsäure werde durch Wärme in Kohlensäure und Aceton, ganz ähnlich wie Zucker durch Hefe in Kohlensäure und Alkohol gespalten; die Kohlensäure in der Zersetzung der Essigsäure enthalte $^2/_3$ von dem Sauerstoff, das Aceton allen Wasserstoff der Essigsäure, ganz so, wie in der Gährung des Zuckers die Kohlensäure $^2/_3$ von dem Sauerstoff, der Alkohol allen Wasserstoff des Zuckers enthalte.

Die Entwickelung einer Pflanze, die Bildung und Vermehrung der Hefenpilze ist abhängig von der Gegenwart und Aufnahme von Nährstoffen, die im Inneren zu Theilen des lebenden Organismus werden; aber in dem Processe der Gährung findet, man kann so sagen, eine Wirkung nach Aufsen hin statt auf Stoffe, welche in Producte zerfallen, die von dem lebenden Organismus nicht verwendbar sind. Der

vitale Vorgang und die chemische Wirkung sind offenbar zwei Erscheinungen, welche in der Erklärung auseinandergehalten werden müssen.

Der Ansicht, dafs auf der Entwickelung und Vermehrung der Hefenzellen die Zersetzung des Zuckers in der Gährung beruhe, stand die Thatsache entgegen, dafs die Hefe in reiner Zuckerlösung Gährung hervorbringt; die Hefe besteht zum gröfsten Theil aus einer stickstoffreichen und schwefelhaltigen Substanz, sie enthält aufserdem eine beträchtliche Menge phosphorsaurer Salze, und es war schwer zu verstehen, wie sich beim Ausschlufs beider in der gährenden, reinen Zuckerlösung die Anzahl der Hefenzellen vermehren könnten.

Dazu kam, dafs die Bierhefe noch auf viele andere Materien eine ähnliche zersetzende Wirkung wie auf den Zucker ausübt.

Ich habe gezeigt, dafs äpfelsaurer Kalk mit Bierhefe ziemlich rasch in Gährung übergeht, und dafs dieses Kalksalz in Kohlensäure und in drei andere Kalksalze, in essigsauren, kohlensauren und bernsteinsauren Kalk gespalten wird. Wenn die Wirkung der Hefe auf ihrem Wachsthume und ihrer Vermehrung beruht, so ist ihre Wirkung auf den äpfelsauren Kalk und andere pflanzensaure Kalksalze nicht leicht zu begreifen. Niemals ist bis jetzt in anderen Gährungen, als der Zuckergährung, die Bildung von Hefe, welche Zucker in Alkohol und Kohlensäure zu spalten vermag, beobachtet worden. Die Aepfelsäure, Citronensäure u. s. w. enthalten keinen Zucker, werden aber durch Bierhefe in ähnlicher Weise zersetzt wie der Zucker, und wenn ihre Wirkung auf dem physiologischen Procefs beruht, so müfste sie auch in diesem Falle sich vermehrt und fortgepflanzt haben.

In gleicher Weise wird Salicin in wässeriger Lösung durch Bierhefe unter Bildung von Saligenin und salicyliger

Säure zersetzt (H. **Ranke**), und wir wissen, dafs eine ähnliche Spaltung des Salicins durch Emulsin bewirkt wird, ohne dafs nachweisbar ein physiologischer Procefs an dieser Spaltung betheiligt ist.

Das Emulsin wirkt auf Salicin und Amygdalin in gleicher Weise ein und seine zersetzende Wirkung läfst sich nach wenig Minuten in den neugebildeten Producten nachweisen; beim Salicin durch die violette Färbung von Eisenchlorid, beim Amygdalin durch die Bildung von Berlinerblau.

Bei der Zersetzung des Amygdalins durch Emulsin wissen wir, dafs das Wasser einen Antheil daran hat; es wird nur eine der Wassermenge, welche nöthig ist, um das erzeugte Bittermandelöl aufzulösen, entsprechende Menge Amygdalin zersetzt; ist mehr Amygdalin vorhanden, so bleibt es unverändert; setzt man alsdann Wasser zu, so wird eine neue Quantität zersetzt, bis bei hinreichender Wassermenge alles vorhandene Amygdalin verschwindet. In Mandelmilch von süfsen Mandeln, welche als eine concentrirte Lösung von Emulsin angesehen werden kann, tritt beim Zusatz von Traubenzucker nach einiger Zeit eine lebhafte Alkoholgährung ein.

Schreibt man in dem Falle der Zersetzung des Salicins durch Hefe dem physiologischen Procefs des Wachsthums und der Entwickelung des Hefenpilzes eine Wirkung zu, so bleibt die Wirkung des Emulsins auf Salicin unerklärt, und wenn wir bei diesem annehmen, der leicht veränderliche schwefel- und stickstoffreiche Bestandtheil der süfsen Mandeln, das Emulsin, habe die Zersetzung des Salicins bewirkt, so wissen wir, dafs auch die Hefe einen schwefel- und stickstoffhaltigen Bestandtheil enthält von grofser Veränderlichkeit. Beide, das Emulsin und die Hefe, haben ferner mit einander gemein, dafs sie mit Wasser zum Sieden erhitzt ihre gährungserregende Eigenschaft verlieren.

Wenn aber schwefel- und stickstoffhaltige Substanzen, wie das Emulsin, in Folge einer Aenderung in der Lage ihrer Atome eine Wirkung auszuüben vermögen auf andere organische Molecule, so zwar, dafs diese in neue Producte zerfallen, so haben wir Grund zu vermuthen, dafs an der Wirkung, welche die Hefe auf den Zucker ausübt, ihre schwefel- und stickstoffhaltigen Bestandtheile einen ähnlichen Antheil haben, und wenn sich dieses herausstellt, so bliebe zu erklären, in welcher Beziehung der physiologische Procefs der Bildung der Hefe zu dem schwefel- und stickstoffhaltigen Körper steht, der offenbar erst dadurch, dafs er zu einem Bestandtheil der Hefe wird, seine ihm eigenthümlichen, gährungserregenden Eigenschaften gewinnt.

Es könnte sein, dafs der physiologische Procefs in keiner anderen Beziehung zu dem Gährungsprocefs steht, als dafs durch ihn in der lebenden Zelle der Stoff erzeugt wird, welcher durch eine ihm eigene Wirkung, ähnlich der des Emulsins auf Salicin und Amygdalin, das Zerfallen des Zuckers und anderer organischer Atome herbeiführt; der physiologische Procefs würde in diesem Falle nothwendig sein, um diesen Stoff zu erzeugen; aber mit der Gährung an sich würde er in keiner weiteren Verbindung stehen.

Ich habe in der Richtung dieser Fragen einige Versuche angestellt, die vielleicht beizutragen vermögen, diesen Vorgang aufzuhellen.

Ueber die Natur der Bier- und Weinhefe besteht kein Zweifel, sie ist eine Entwickelungsform verschiedener Pilzarten und besteht nach den mikroscopischen Untersuchungen von Dr. Lermer im ausgewachsenen Zustande aus der Zellenwand, dem der Zellenwand anliegenden Primordialschlauch, ferner aus einer körnig-schleimigen Substanz, dem Protoplasma und einer wässerigen Zellflüssigkeit, die in mehr oder minder grofsen Tropfen, Vacuolen, im Protoplasma liegt.

„Beim Verweilen unter destillirtem Wasser werden die Vacuolen auffallend vergröfsert und es reichen dann nicht selten ihre Grenzen bis an die Zellenwandung; im Zusammenhang damit steht die Aufquellung der Hefenzellen; beide Erscheinungen beruhen auf dem Procefs der Membrandiffusion, in Folge welcher nicht nur Wasser in die Zelle aufgenommen, sondern auch Flüssigkeiten des Zelleninhaltes an das Wasser abgegeben werden“ (Lermer).

„Jodlösung färbt die Zellen nur schwach gelblich; Zucker und Schwefelsäure bringen eine kaum mehr unterscheidbare rosenrothe Färbung hervor, was wohl schliefsen läfst, dafs die Menge der Eiweifskörper durch die Einwirkung des Wassers bedeutend vermindert worden ist“ (Lermer).

Ich bin im Zweifel darüber, ob die durch Wasser der Hefe entziehbare Substanz ein Eiweifskörper ist. Wenn 1 Liter frische breiartige Bierhefe etwa viermal nacheinander mit ihrem 6 bis 8fachen Volumen Wasser durch Decantiren ausgewaschen wird und man vertheilt sie jetzt zum fünftenmale mit 4 Liter Wasser, so nimmt dieses Wasser in 3 bis 4 Stunden nur geringe Mengen organischer Materie daraus auf, 1 Liter Wasser nicht über 350 Mgrm., und die gährungserregende Eigenschaft dieser ausgewaschenen Hefe scheint kaum geschwächt zu sein. Läfst man die ausgewaschene Hefe längere Zeit mit ihrem gleichen Volumen Wasser in Berührung, so vermehrt sich die organische Materie in dem Wasser, so zwar, dafs nach einigen Tagen das Wasser zehnmal mehr als das letzte Waschwasser enthält; 20 CC. dieses Wassers lieferten nach dem Abdampfen 78 Mgrm. Rückstand = in 1 Liter 3,9 Grm. Die organische Substanz, welche das Wasser allmälig aus der Hefe aufnimmt, scheint ein Product der Zersetzung von einem ihrer Bestandtheile zu sein; sie ertheilt bekanntlich dem Wasser sehr bemerkenswerthe Eigenschaften.

Löst man krystallisirten Rohrzucker darin auf, so verwandelt sich dieser in Traubenzucker; nach wenigen Minuten schon erhält man bei Zusatz der Fehling'schen Probe, noch ehe die Flüssigkeit die Siedehitze erreicht, eine starke Fällung von Kupferoxydul. Die Flüssigkeit hat eine sehr schwach saure Reaction, sie ist farb- und geschmacklos und giebt mit Bleiessig und Gerbsäure eine schwache, milchige Trübung; sie verliert ihre Durchsichtigkeit, wenn sie mehrere Tage an der Luft steht, unter Bildung eines weifsen, flockigen Niederschlages.

Um eine Vorstellung von der Stärke der Wirkung der organischen Substanz auf den Rohrzucker zu gewinnen, habe ich Rohrzucker in verschiedenen Verhältnissen in dem Hefenwasser aufgelöst und nach 24 Stunden die Menge des gebildeten Traubenzuckers bestimmt, und es zeigte sich, dafs 25 Grm. Rohrzucker in 100 CC. dieser Lösung über Nacht vollständig in Traubenzucker übergegangen waren; diese 100 CC. Lösung enthielten 0,39 Grm. organische Substanz; ich glaube, dafs in der nämlichen Flüssigkeit noch viel gröfsere Mengen Rohrzucker in Traubenzucker umgewandelt worden wären.

Wenn man diese Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, so verliert sie ihre Wirkung auf den Rohrzucker vollständig.

Ueber die Ursache der Wirkung des Hefenwassers kann wohl kein Zweifel sein; es enthält, wie sein Verhalten an der Luft und in der Siedehitze beweist, eine Materie im Zustande der Umsetzung, und es mufs von diesem Zustande der Bewegung die Umwandlung des Rohr-, in Traubenzucker bedingt worden sein; die Rohrzuckertheilchen verhielten sich, wie wenn sie Theile oder Bestandtheile der sich umsetzenden stickstoffhaltigen Materie gewesen wären: sie gingen in eine neue Lagerung über. Die Berührung mit einer sehr geringen Menge dieser sich umsetzenden Substanz brachte die nämliche Wirkung, wie die Berührung mit Mineralsäuren, d. i.

wie eine starke chemische Verwandtschaft hervor. Wir kennen eine ganz ähnliche Erscheinung in der Wirkung, welche das Aethylaldehyd auf Cyan in wässeriger Lösung ausübt; eine sehr kleine Menge Aldehyd, dieser Lösung zugesetzt, bewirkt, dafs sich das Cyan geradeauf mit den Elementen von 2 Atomen Wasser zu Oxamid verbindet; das Aldehyd ist bekanntlich eine äufserst veränderliche Substanz. Es ist offenbar, dafs das Aldehyd, von dem ein Theil in einen acroleïnartigen Körper verwandelt wird, während dieses Ueberganges eine Wirkung ausübt, die darin bestand, dafs sich die Elemente des Cyans mit denen des Wassers in einer neuen Weise ordneten. Es ist neuerdings von Schmitt und Glutz beobachtet worden, dafs die Berührung mit starker Salzsäure die Ueberführung des Cyans in Oxamid in derselben Weise, wie die des Rohrzuckers in Traubenzucker bewirkt. Ebenso wird Salicin durch verdünnte Schwefelsäure in ähnlicher Weise gespalten, wie durch Emulsin.

In der Substanz, welche sich beim Keimen vieler Getreidesamen erzeugt, kennen wir einen stickstoffhaltigen Körper, der Stärkmehl in Traubenzucker und Dextrin spaltet; auch dieser Körper verliert in der Siedehitze diese Eigenschaft.

Das Emulsin wirkt auf Salicin und Amygdalin; Helicoïdin wird dadurch in salicylige Säure, Saligenin und Zucker, das Arbutin in Hydrochinon und Zucker umgesetzt; das Emulsin wirkt aber nicht auf Stärkmehl oder Rohrzucker.

Die Diastase wirkt auf Stärkmehl, nicht auf Amygdalin; die Substanz des Hefenwassers wirkt auf Rohrzucker, nicht auf Stärkmehl. Aehnlich wie diese verhalten sich noch eine Menge anderer organischer Stoffe: der gemischte Speichel wirkt auf Stärkmehl ähnlich wie die Diastase aus Gerste; er zerlegt Salicin in ganz gleicher Weise wie Emulsin in Zucker und Saligenin (Städeler); der pankreatische Saft enthält eine Materie, welche Stärkmehl in Zucker, aber auch Fette in Glycerin

und fette Säuren umwandelt. Das Pepsin gehört in dieselbe Classe von Verbindungen; alle sind stickstoffhaltig und haben die Eigenthümlichkeit miteinander gemein, dafs durch Siedehitze ihre Wirkungen aufgehoben werden, und dafs diese nach kurzer Zeit verschwinden, wenn sie sich selbst überlassen bleiben. Wir haben in diesen Materien Stoffe von der verschiedensten Zusammensetzung, welche ähnliche Wirkungen haben, aber jedem kommt eine ihm eigene Wirkung zu, zum Beweis, dafs diese in der Richtung verschieden ist.

Die Wirkung der Substanz im Hefenwasser auf den Zucker ist offenbar von der der Hefe selbst verschieden.

Von allen Chemikern, die sich mit der chemischen Untersuchung der Hefe beschäftigt haben, hat keiner die nämlichen Zahlen in der Analyse erhalten; Mitscherlich erhielt 47 pC., Schlofsberger bis 50 pC. Kohlenstoff; der erstere fand 10 pC., der andere bis $12^1/_2$ pC. Stickstoff.

In Versuchen, die in meinem Laboratorium ausgeführt wurden, erhielt Dr. Reichenbach in vier Bestimmungen in bei 100° getrockneter Hefe 34,57 pC. Kohlenstoff und 7,41 pC. Stickstoff; die analysirte Hefe war im feuchten Zustande sehr wirksam.

Die Zusammensetzung der Hefe wechselt, man kann sagen, von einem Tage zum anderen, und diefs ist wohl ein sichereres Merkzeichen der Veränderungen, die unausgesetzt in ihrer Substanz vor sich gehen.

Die Hefe enthält Schwefel als constanten Bestandtheil, sie entwickelt beim Faulen Schwefelwasserstoff; Mitscherlich fand darin 0,6 pC. Schwefel. Nach Bestimmungen in meinem Laboratorium enthielt eine untersuchte trockene Hefe 0,685 Schwefel, eine andere Hefe 0,568 (Reichenbach), eine dritte 0,387 pC. Schwefel (Dempwolff).

Der Gehalt an unverbrennlichen Bestandtheilen wechselt in der Hefe in eben dem Grade wie ihre verbrennlichen;

man erhält von trockener Hefe durchschnittlich 7 bis 8 pC. Asche, welche sehr reich an phosphorsaurem Kali ist. Dieses Salz ist offenbar in der Hefe in einer chemischen Verbindung, wie etwa in den Getreidesamen, enthalten, da es sich durch Auswaschen nicht entziehen läfst.

Zwei Hefenaschen ergaben folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	Mitscherlich
Phosphorsäure . . .	44,76	48,53	59,3
Kali	29,07	30,58	28,3
Natron	2,46	—	—
Kalk	2,39	2,10 }	12,5
Magnesia	4,09	4,16 }	
Kieselsäure	14,36	—	—
Chlor, Kohlensäure . } Eisenoxyd . . . . }	2,12	—	—
	99,25.		

Die Hefe enthält in ihrer Asche die nämlichen Bestandtheile und sehr nahe in demselben Verhältnisse wie der Roggen- und Waizensamen und nach Abzug der Kieselsäure wie die Gerste. Andere Pilze, wie die Trüffel und Morcheln, enthalten ein gröfseres Verhältnifs von Kali (O. Kohlrausch).

	Tuber cibarium	*Morchella esculenta*
Phosphorsäure . .	32,96	39,03
Kali	54,51	49,51
Kalk und Bittererde	22,83	18,48
Schwefelsäure . .	1,17	2,98.

In der Hefenasche ist die Abwesenheit der Schwefelsäure bemerkenswerth, sie erklärt sich vielleicht aus der überwiegenden Menge Phosphorsäure; die Asche des gewöhnlichen Champignons (Agaricus campestris) enthält 24,29 pC. Schwefelsäure, aber nur 15,43 pC. Phosphorsäure (Kohlrausch).

Die Pilze leben als Schmarotzer von organischen Stoffen, die in dem Organismus anderer Pflanzen erzeugt sind. Die Pilzsporen verhalten sich zu den abgestorbenen Gewächsen oder Thierüberresten oder zu Lösungen, die deren Haupt-

bestandtheile enthalten, wie die Blüthe eines jährigen Gewächses einer Getreideart z. B., welche nach vorhergegangener Befruchtung in dem sich bildenden Samen die in den Blättern, Stengeln und Wurzeln bereits vorhandenen Stoffe in der Form von Samenbestandtheilen ansammelt. In ganz gleicher Weise wandern die in abgestorbenen Pflanzenüberresten noch vorhandenen Proteïnsubstanzen, Phosphate und löslichen stickstofffreien Stoffe in den sich entwickelnden Pilz und empfangen durch die in ihm wirkende organische Thätigkeit die Form von Eiweifs, Legumin, Zucker, Mannit und Cellulose u. s. w. In vermodertem Eichenholz fand Schlofsberger (Ann. Ch. Ph. LII, 115) kaum Spuren an Phosphaten, die in dem darauf gewachsenen Schmarotzerschwamm (Daedalea quercina) in ziemlicher Menge sich vorfanden.

Die Veränderlichkeit der Hefe beim Aufbewahren ist bekannt genug; wenn sie im breiartigen Zustande mit Wasser bedeckt an einem kühlen Orte steht, so bemerkt man eine Gasentwickelung; das Gas ist kohlensaures Gas, frei von Stickgas.

In der breiartigen Hefe bilden sich trichterförmige Höhlungen, aus denen wie aus kleinen Kratern Gasblasen in die Höhe steigen; das meiste Gas löst sich aber in dem überstehenden Wasser auf und dunstet aus diesem ab.

Wenn man die Temperatur der feuchten Hefe erhöht, so wird die Gasentwickelung deutlicher, es entsteht ein Schaum auf der Oberfläche der Flüssigkeit; die in der Hefe schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehende Umsetzung wird in höherer beschleunigt.

Bei 30 bis 35° C. tritt eine wahre, beinahe stürmische Gährung ein, genau so wie in einer Zuckerlösung, die man mit einer genügenden Menge frischer Hefe versetzt hat; wenn das Gefäfs nicht geräumig genug ist und einen engen

Hals hat, so steigt die schaumige, gährende Masse leicht über; hat das über der Hefe stehende Wasser etwa das nämliche Volumen, wie die Hefe selbst, so entsteht während der Gährung der Hefe ein sehr dünner homogener Brei, der sich, wenn die Gährung beendigt ist, wieder scheidet in einen Absatz und in eine darüber stehende klare Flüssigkeit von gelblicher Farbe. Wenn keine Gasentwickelung mehr wahrnehmbar und die Flüssigkeit klar geworden ist, so ist die Gährung beendigt.

Ich habe bereits der Kohlensäure als eines der Producte dieser Hefengährung erwähnt, ein zweites flüchtiges Product ist Alkohol; beide sind bereits von Béchamp und Pasteur im Wasser, welches mit Hefe in Berührung ist, beobachtet worden; auch hatte Pasteur gefunden, dafs, wenn man sehr wenig Zucker mit viel Hefe gähren läfst, man alsdann mehr Alkohol erhält, als der zugesetzten Zuckermenge entspricht, und er schlofs daraus, dafs der Alkohol nothwendig von der Hefe geliefert worden sein müfste.

Pasteur erklärt diese Erscheinung in folgender Weise: „Die Bierhefe, welche beinahe gänzlich aus Zellen besteht, die ihre normale Entwickelung erreicht haben oder erwachsen sind, wenn man so sagen kann, wird in Berührung mit Zucker gebracht; ihr Leben fängt wieder an, sie sprofst. Diefs ist eine wohlbemessene Thatsache. Enthält die Flüssigkeit Zucker genug, so entwickeln sich die Knospen, sie assimiliren Zucker und die albuminöse Materie der Mutterzelle; sie erreichen in dieser Weise nach und nach das Volum, das wir an ihnen kennen. Diefs ist ein treues Bild der gewöhnlichen Gährungen. Wenn wir dagegen annehmen, der Zucker sei ungenügend, die ersten Sprossen in vollständige Zellen oder selbst in fertige, sichtbare Zellen überzuführen — so hat man in gewisser Weise es zu thun mit Mutterzellen, welche alle sehr junge haben, und da die äufsere Nahrung fehlt,

so leben die jungen Knospen auf Kosten der Mutterzellen" (S. 419).

Die Gährung der Hefe für sich erklärt er wie folgt: „Das Leben der Hefe offenbart sich, sobald seine Bedingungen, Feuchtigkeit und Wärme, geeignet sind. Wie ein Same stets bereit zu keimen ist, so lebt die Hefe, wenn sie die nöthige Temperatur und Wasser hat, auf Kosten ihrer eigenen Substanz und ihr Leben offenbart sich in dem physiologischen Act, der ihr eigenthümlich ist: der Bildung von Kohlensäure, Alkohol, Bernsteinsäure und Glycerin. Bringt man diese Hefe mit Zucker in Berührung, so setzt sie ihr Leben fort, welches niemals unterbrochen ist; aber in diesem Falle vollendet sie ihre Gestaltungen mit einer sehr viel gröfseren, scheinbaren Energie, weil in derselben Zeit die Summe des Lebens und der Organisation weit zugenommen hat."

Ich mufs bekennen, dafs ich nicht im Stande bin, mir eine klare Vorstellung von Pasteur's Ansicht über die Ursache der Gährung des Zuckers und der Hefe zu machen, wie sie in dem Vorhergehenden von ihm entwickelt ist; Herr Pasteur hat die Geschichte der Gährung mit einer Menge von interessanten Thatsachen bereichert, aber in Beziehung auf die Ursache des Zerfallens des Zuckers ist unsere Einsicht dadurch nicht gröfser geworden.

Es kann wohl nicht bezweifelt werden, dafs die Hefe, die sich in gährender Bierwürze entwickelt, eine gewisse Menge Zucker zur Bildung ihrer Zellenhaut verbraucht; wie aber der Uebergang von Zucker in Cellulose, von einem Kohlenhydrat in ein anderes mit weniger Wasser oder den Bestandtheilen des Wassers das Zerfallen eines anderen Theils des aufgelösten Zuckers zur Folge haben kann, diefs bleibt völlig unverständlich.

In einem seiner Versuche hatte Pasteur eine Lösung von 9,899 Grm. Zucker mit 20 CC. einer klaren, wässerigen

Abkochung von Hefe und einer Spur Hefe versetzt. Die Flüssigkeit ging in Gährung über, und die als Same zugesetzte Hefe hatte sich beträchtlich vermehrt. Nachdem der Zucker vollkommen zersetzt war, wurde die Hefe gewogen, ihr Gewicht betrug 152 Mgrm. Die Hefe enthält nach Pasteur im Mittel etwa $18^1/_2$ pC. Cellulose. Setzen wir statt diesen 20 pC. Zucker, so sind zersetzt worden : Zucker 9898 Mgrm. und verbraucht zur Bildung der Hefe 30 Mgrm. Zucker.

Es ist wohl kaum möglich, sich zu denken, dafs der physiologische Act des Ueberganges von 30 Mgrm. Zucker in die Substanz der Zellenwand der Hefe die Ursache sein kann von dem Zerfallen einer 327 mal gröfseren Quantität Zucker in Kohlensäure und Alkohol oder Bernsteinsäure, Glycerin und Kohlensäure, in Producte, die keinen weiteren Antheil an dem Leben der Zelle nehmen.

Noch viel dunkler ist Pasteur's Erklärung der Gährung der Hefe für sich und der Bildung von Alkohol und Kohlensäure aus ihrer eigenen Substanz. Wenn die Hefenzelle in geeigneter Temperatur und Feuchtigkeit wie ein Same keimt und Sprossen treibt, so kann zur Bildung der jungen Zellen die Substanz der alten verwendet werden; diefs ist verständlich, woher aber der Alkohol und die Kohlensäure stammt, bleibt unerklärt. Die Wirkung der jungen Zellen kann immer nur die Wirkung der Substanz der alten sein, die sie zu ihrer Bildung aufgenommen haben.

Pasteur meint, dafs in der Hefengährung die Cellulose der alten oder Mutterzellen in Zucker verwandelt werde, von dem ein Theil zur Bildung der Zellenwand der sich entwickelnden Sprossen verwendet wird, ein anderer in Alkohol, Kohlensäure, Bernsteinsäure u. s. w. zerfallen müfste. Diese Ansicht liefse sich leicht durch Bestimmung der Cellulose und des Alkohols einer Prüfung unterwerfen. In eben dem

Verhältnifs als sich Alkohol bildet, müfste die Cellulose verschwinden.

Ich habe versucht, die Cellulose aus der Hefe nach Schlofsberger's Methode (Ann. Ch. Ph. LI, 205) darzustellen, es ist mir aber nicht gelungen, sie ganz stickstofffrei zu erhalten; durch abwechselnde Behandlung mit schwacher Salzsäure, um die eingebetteten erdigen Phosphate aufzulösen, dann mit Kalilauge in der Wärme wurden die im Wasser vertheilten Hefenzellen beinahe durchscheinend, unter dem Mikroscop zeigten sie aber stets einen körnigen Inhalt; auf dem Filter sahen sie wie ein dicker trüber Schleim aus, der nach dem Trocknen grau, faserig wie Papiermasse war. Ich überzeugte mich, dafs die Hauptmasse aus Cellulose bestand; sie löste sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Schwärzung, und in dieser Lösung liefs sich, wenn sie mit Wasser verdünnt eine Zeitlang im Sieden erhalten worden war, leicht die Gegenwart von Traubenzucker erkennen. Auf 100 trockene Hefe berechnet erhielt ich nicht über 17 pC. Cellulose von der oben bezeichneten Beschaffenheit, meistens weniger. Ich glaube kaum, dafs die Hefe mehr wie 12 bis 14 pC. reine Cellulose enthält. Die von mir dargestellte Hefencellulose löste sich nicht in Kupferoxyd-Ammoniak.

Pasteur fand in drei Versuchen 17,77, 19,29 und 19,21, im Mittel 18,76 pC. Cellulose.

Die Bestimmung des in der Gährung der Hefe gebildeten Alkohols hat keine Schwierigkeit.

Die zu diesem Zwecke angewandte Hefe war wie alle Hefe, die zu meinen Versuchen diente, sogenannte Unterhefe aus den hiesigen Brauereien; sie wurde mit Wasser vertheilt und sodann mittelst eines sehr feinen Siebes von den mechanisch beigemengten Bier- und Hopfenresten befreit. Die durch das Sieb mit dem Wasser durchlaufende Hefe liefs

man absitzen, der Absatz wurde wieder zertheilt, mit dem zehnfachen Volumen Wasser gemischt und mit stets erneuertem reinem Wasser durch Decantation so lange ausgewaschen, bis das überstehende Wasser keine Färbung mehr zeigte. Beim Scheiden der Hefe vom Wasser setzt sich ein Theil leicht und schnell auf dem Boden ab, ein anderer bleibt sehr viel länger suspendirt; es ist nützlich, die vollständige Klärung des Wassers nicht abzuwarten, sondern die trübe Flüssigkeit abzugiefsen, sobald sich die Hauptmasse mit einem deutlichen Rande abgesetzt hat, was ziemlich rasch geschieht. Wenn diefs mehrmals nacheinander geschehen ist, so erhält man eine Hefe von sehr gleichmäfsiger Beschaffenheit, welche unter dem Mikroscope keine fremden Zellen erkennen läfst.

Das Klumpigwerden der Hefe beim Stehen unter Wasser wird verhütet, wenn man dem Waschwasser Anfangs etwas kohlensaures Kali zusetzt. Das Gährungsvermögen der Hefe wird dadurch nicht beeinträchtigt.

Ich habe erwähnt, dafs die Gährung der Hefe am Raschesten bei einer Temperatur von 30 bis 35° C. verläuft; nach 36 Stunden bemerkt man kaum noch eine Kohlensäureentwickelung.

Eine Temperatur von 60° tödtet die Hefenzellen; sie gehen, wenn sie im Wasser vertheilt dieser Temperatur ausgesetzt gewesen sind, nicht mehr in Gährung über und bringen auch in Zuckerwasser keine Gährung mehr hervor.

I. 1500 CC. feuchte, mit Wasser sorgfältig vertheilte Hefe, nach zwei übereinstimmenden Proben = 147 Grm. trockene Hefe lieferte nach 18 Stunden der Destillation unterworfen 14,792 wasserhaltigen Alkohol von 0,8472 spec. Gew. = 11,981 Alkohol.

II. 1200 CC. = 48,88 Grm. trockene Hefe lieferte, nach 36 Stunden destillirt, 6,188 Alkohol.

III. 1200 CC. = 91,5 Grm. trockene Hefe nach 24 Stunden 8,23 Alkohol.

IV. 1000 CC. = 79,22 Grm. trockene Hefe nach 18 Stunden 6,66 Alkohol.

V. 1000 CC. = 100,58 Grm. trockene Hefe nach 36 Stunden 13,0 Alkohol.

Wenn man den in diesen fünf Versuchen erhaltenen Alkohol rückwärts in Cellulose berechnet und mit der Cellulose vergleicht, welche in der Hefe enthalten ist, so ergiebt sich Folgendes. Ich lege dieser Berechnung die Bestimmungen des Cellulosegehaltes von Pasteur zu Grunde, welche im Mittel 18,76 pC. Cellulose ergeben haben; nach der meinigen beträgt der Cellulosegehalt der Hefe weniger.

In dem Versuch I wurden 147 Grm. Hefe der Gährung unterworfen, sie enthielt nach Pasteur 27,57 Cellulose, die in Zucker umgewandelt liefern könnten 15,7 Grm. Alkohol; sie hat wirklich geliefert 11,98 Grm. Alkohol, entsprechend 76 pC. von dem Gewichte der Cellulose in der Hefe, oder von 27,57 Grm. sollten zurückgeblieben sein 8,63 Grm. Cellulose:

	Hefe	Cellulose	sollte liefern Alkohol	hat geliefert Alkohol	Procente der Cellulose
I.	147,0	27,57	15,7	11,98	76 pC.
II.	48,8	9,16	5,2	6,18	118 „
III.	91,5	17,16	9,7	8,23	87 „
IV.	79,22	13,85	7,8	6,66	85 „
V.	100,58	18,86	11,26	13,90	120 „

Man bemerkt, dafs mit der Dauer der Gährung die gebildete Alkoholmenge zunahm; in den Versuchen II und V, in welchen die Gährung 12 resp. 18 Stunden länger dauerte, wurde im Verhältnifs mehr Alkohol erhalten, als in den drei anderen, und es ist wahrscheinlich, dafs wenn man diese längere Zeit in der geeigneten Temperatur der Gährung überlassen hätte, dafs auch bei diesen mehr Alkohol erzeugt worden wäre. Das Resultat dieser Versuche bleibt darum nicht minder entscheidend.

Wenn der Alkohol von der Cellulose der Zellenwände der Hefe geliefert wird, so müfsten in den Versuchen II und V nach der Gährung alle Zellen vollständig verschwunden sein, es hätten keine Zellen in dem Rückstande mehr nachweisbar sein dürfen; der Augenschein zeigt aber, dafs die Zellen in der Hefengährung nicht vermindert werden und nicht verschwinden.

…e im Absatz vom Versuch V die Cellulose be… …wurde abwechselnd mit schwacher Kalilauge und …alzsäure behandelt und durch häufige Decantation …n, wobei ein Verlust nicht vermieden werden …lieben im Ganzen 11,750 Grm. Cellulose zurück. …r mikroscopischen Untersuchung von Herrn Prof. … „gleichen die Zellen der Hefe, die ohne Zucker …aben, in Gestalt und Gröfse genau den Zellen der g… …lichen Hefe; sie unterscheiden sich von letzteren dadurch, dafs sie 1) nicht mehr sprossen, 2) durch die derbere und dickere Zellenmembrane, 3) durch den körnigen und verminderten Plasmainhalt"; es sind abgestorbene Hefenzellen und der Vorgang der Hefengährung eine Zersetzung des Zelleninhaltes; bei dieser Gährung beobachtet man nicht den geringsten Fäulnifsgeruch.

Die über der gegohrenen Hefe stehende und durch Auswaschen des Rückstandes erhaltene Flüssigkeit giebt beim Erhitzen zum Sieden ein weifses Gerinsel, welches ganz das Ansehen von geronnenem Eiweifs hat; Barytwasser bringt darin einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Baryt hervor; wird sie mit Alkohol vermischt, so lange sie noch davon getrübt wird, so scheidet sich eine syrupartige Masse ab und die darüberstehende klare gelbliche Flüssigkeit setzt nach der Entfernung des Alkohols kleine Krystalle ab, die gereinigt weiche perlmutterglänzende Blättchen darstellen; es ist gewöhnliches *Leucin*.

Die durch Alkohol fällbare Substanz ist reich an Stickstoff und enthält eine gewisse Menge Schwefel; nach dem Kochen mit starker Kalilauge bringt Zusatz von Säuren eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff hervor. Der Rückstand von der Gährung der Hefe, der aus den abgestorbenen Zellen besteht, ausgewaschen und getrocknet, stellt eine braune, zähe Masse dar, in welcher der Stickstoff und Schwefel bestimmt wurde; vier

Bestimmungen ergaben 5,65, 5,79, 5,85, 5,48, im Mittel 5,64 pC. Stickstoff und 0,603, 0,489 und 0,493 pC. Schwefel. Die frische Hefe enthält 7,4 pC. Stickstoff, die gegohrene dagegen 1,76 pC. weniger; es ist klar, dafs in der Gährung der Hefe der stickstoffhaltige Bestandtheil derselben eine Zersetzung erfährt; ein grofser Theil davon wird löslich, ein kleinerer bleibt in den Hefenzellen. Aus letzterem läfst sich durch schwache Kalilauge ein dem Käsestoff ähnlicher Stoff ausziehen, der aus der alkoholischen Lösung durch Säuren in dicken Flocken gefällt wird; die Analyse ergab aber weniger Stickstoff, als der reine Käsestoff enthält, nämlich nur 11,39 pC. Stickstoff.

Es ist klar, dafs wenn nicht die Cellulose der Hefenzelle es ist, welche das Material zur Alkohol- und Kohlensäurebildung lieferte, dafs dieses von einem, dem Zucker identischen oder ähnlich zusammengesetzten Stoffe stammen mufs, der einen Bestandtheil des Zelleninhaltes ausmacht; und da dieser Stoff durch Auswaschen der Hefe nicht entziehbar ist, so mufs er nothwendig in Form einer festen Verbindung mit einem anderen Körper in der Zelle enthalten sein, welcher reich an Stickstoff und schwefelhaltig ist.

Wenn man den im Versuche V erhaltenen Alkohol rückwärts in Zucker berechnet, so entsprechen 13,9 Grm. Alkohol 27 Grm. Zucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$); fügt man diesem Zucker die Cellulose in 100 Hefe zu, nach Pasteur 18,75, nach meiner Bestimmung 16,5 Cellulose, so erhält man in Summe 45,6 oder 43,5 pC. stickstofffreie Bestandtheile der Hefe; es würden demnach übrig bleiben 54,4 pC. oder 56,5 pC. stickstoffhaltige Bestandtheile, worin 7,41 Stickstoff; diefs giebt für diese Substanz 13 bis 13½ pC. Stickstoff, etwa 1½ bis 2 pC. weniger, als die Albuminate enthalten. Zieht man in Betracht, dafs die Hefe weniger als 16½ pC. Cellulose in reinem Zustande enthalten mufs und eine gewisse Menge festes und flüssiges

Fett und einen bitteren harzartigen Stoff, wahrscheinlich vom Hopfen (Schlofsberger a. a. O. S. 198) an Alkohol abgiebt, so wird man keinen Fehler begehen, wenn man annimmt, dafs der stickstoff- und schwefelhaltige Körper in der Hefe entweder ein Albuminat selbst oder ein den Albuminaten sehr nahe stehender Körper ist; dafs er von einem Albuminate stammt, darüber kann kein Zweifel bestehen.

Ueber das Verhalten der Hefe in der Bierwürze besteht, wie ich glaube, keine Meinungsverschiedenheit; sobald sich vollkommene Hefenzellen gebildet haben, beginnt die Zersetzung des Zuckers, neben welcher unausgesetzt und bis aller Zucker zersetzt ist, die Hefenzellenbildung fortdauert.

Ich habe erwähnt, dafs die Spaltung des Zuckers begleitet ist von einer Zersetzung des Zelleninhaltes, von welchem ein stickstoffhaltiger Bestandtheil löslich wird und in die gährende Flüssigkeit übergeht; die letztere verliert an stickstoffhaltigen Bestandtheilen, wenn diese zu Bestandtheilen der Zellen werden, und gewinnt wieder einen Theil davon durch die Zersetzung des Zelleninhaltes.

Bereits im Jahr 1853 haben die Herren Graham, A. W. Hofmann und Redwood in ihren Untersuchungen über Gährung des Biers mit Rücksicht auf Steuerverhältnisse (Chem. Soc. Qu. J. V, 229) ermittelt, dafs eine gehopfte Würze von hellem Malz vor der Gährung 0,217 pC. Stickstoff, nach der Gährung 0,134 pC. Stickstoff gab; es blieben demnach nur 0,083 pC. des ganzen Stickstoffgehaltes der Würze in der Hefe, der Rest ging wieder in die gährende Flüssigkeit über oder blieb in derselben. Die zahlreichen Stickstoffbestimmungen des Bieres von Feichtinger (Ann. Ch. Ph. CXXX, 227) ergaben in den bayrischen Bieren einen constanten und durchschnittlich einen noch gröfseren Stickstoffgehalt.

Nach den Erfahrungen in der Bierbrauerei vermehrt sich die der Würze zur Einleitung der Gährung zugesetzte Hefe

um das 18- bis 20fache, das heifst für 100 Hefe in breiartigem Zustand erhält man 1800 bis 2000 Hefe von derselben Beschaffenheit.

Bei der Gährung des Zuckers mit Hefe kann selbstverständlich keine Vermehrung der Hefe statthaben, denn in reinem Zuckerwasser fehlt es an dem zur Ernährung der Hefenzellen nothwendigen schwefel- und stickstoffhaltigen Bestandtheile.

Herr Pasteur hat sich über diesen Vorgang eine eigene Ansicht gebildet; er sagt: „Wenn man diese Dinge näher prüft, so überzeugt man sich, dafs in der Gährung der Zuckerarten bei Gegenwart von Albuminaten sich *nicht mehr*, sondern *eher weniger Hefe bildet*, *als in der Gährung von reinem Zuckerwasser*."

Wenn man unter *Vermehrung* der Hefe sich die Zunahme und Vermehrung von Hefenzellen denkt, so ist die Behauptung von Pasteur völlig unverständlich und mit den von ihm selbst ermittelten Thatsachen im Widerspruche.

In einem seiner Versuche hatte er 20 CC. einer wässerigen Abkochung von Hefe, welche 0,334 stickstoffhaltige Substanz enthielt, zu einer Lösung von 9,899 Grm. Zucker und dazu eine Spur Hefe gesetzt; die Flüssigkeit kam in Gährung und nach Vollendung derselben hatte sich 0,152 Grm. trockene Hefe erzeugt. Wenn man unter einer Spur Hefe 2 Mgrm. Hefe annimmt, so würde diese mithin um das 76 fache vermehrt; 100 Hefe wurden zu 7600.

In seinen Versuchen mit Zuckerwasser und Hefe (S. 491) und zwar in dem mit A bezeichneten, liefs er 100 Grm. Zucker mit 4,625 Grm. Hefe vergähren; die Hefe wog nach der Gährung 3,230 Grm.; sie hatte mithin 30 pC. am Gewichte verloren; 100 Hefe wurden zu 70; in dem Versuche B wurden 100 Hefe zu 91.

Bei sehr viel Zucker und wenig Hefe nahm das Gewicht des Hefenrückstandes zu; die stärkste Zunahme hatte

er im Versuche F, in welchem er 100 Zucker mit 1,198 Grm. Hefe vergähren liefs; der Hefenrückstand wog 1,700; 100 Hefe wurden zu 142.

Vergleicht man die Gewichtszunahme des ersterwähnten Versuches, in welchem die Hefe um das 76fache, mit dem anderen, in welchem ihr Gewicht nur um 42 pC. vermehrt wurde, so ist der Unterschied aufserordentlich grofs und man versteht leicht den Grund; in dem ersteren war in der gährenden Flüssigkeit eine Materie vorhanden, die zur Ernährung und Fortpflanzung der Hefenzellen dienlich war, in dem anderen fand die Gährung in reinem Zuckerwasser statt.

Unter einer Vermehrung der Hefe kann nichts anderes gedacht werden, als eine Vermehrung der Hefenzellen; eine Zunahme von Hefenzellen setzt aber das Vorhandensein einer stickstoffhaltigen Substanz zur Bildung ihres stickstoffhaltigen Inhaltes voraus. In dem reinen Zuckerwasser ist aber keine stickstoffhaltige Substanz; es ist demnach unmöglich anzunehmen, dafs sich in der Gährung des Zuckers mit Hefe die Anzahl der wirksamen Hefenzellen vermehren könnte; die Gewichtszunahme mufs einen anderen Grund haben.

Zur Begründung seiner Behauptung ist aber Pasteur von ganz anderen Voraussetzungen ausgegangen. Wenn man nämlich eine vergohrene Zuckerlösung zur Trockne abdampft, so bleibt nach Behandlung mit einer Mischung von Aether und Alkohol (zur Entfernung der Bernsteinsäure und des Glycerins) ein Rückstand, welcher stickstoffhaltig ist und dessen Bestandtheile nach Pasteur von der Hefe stammen; er bezeichnet sie als „lösliche Theile“ der Hefe, welche während der Gährung an die Flüssigkeit treten; sie müssen, so sagt er, der Hefe, welche nach der Gährung bleibt, hinzugerechnet werden, um die wahre Gewichtszunahme derselben zu erhalten. In dieser Weise findet er im Versuche A, dafs die löslichen Theile der gegohrenen Flüssigkeit

2,320 Grm. betragen haben, und diese dem Hefenrückstand = 3,230 Grm. zugerechnet, findet er zusammen 5,550 Grm. Hefe, mithin 0,934 Grm. mehr, als er Hefe genommen hatte. Das Deficit von 33 pC. verwandelt er in dieser Weise in einen Ueberschufs von 20 pC. — Es ist ganz richtig, dafs die Flüssigkeit nach der Gährung einen stickstoffhaltigen Körper enthält, welcher von der Hefe geliefert worden sein mufste; dafs aber nicht alle Bestandtheile des Rückstandes, den diese Flüssigkeit nach dem Abdampfen hinterlassen, Hefenbestandtheile sind, dafür hat Pasteur selbst den überzeugendsten Beweis geliefert.

In dem §. V seiner Abhandlung, welche die Ueberschrift hat: *„Die Bernsteinsäure, das Glycerin, der Alkohol und die Kohlensäure sind nicht die einzigen Producte der Alkoholgährung“* beschreibt er folgenden Versuch: er liefs 100 Grm. Zucker mit Hefe vergähren und er bestimmte in der gegohrenen Flüssigkeit die Bernsteinsäure, das Glycerin und die extractiven Materien.

Die zur Gährung verwendete Hefe wog 1,198 Grm., die extractiven Materien (frei von Bernsteinsäure und Glycerin) 1,130 Grm., die rückständige Hefe 1,700. Das Gewicht der extractiven Stoffe betrug mithin nur 38 Mgrm. weniger als das der verwendeten Hefe, und es ergiebt sich hieraus ganz von selbst, dafs weitaus der gröfste Theil dieses extractiven Rückstandes nicht von der Hefe geliefert worden sein konnte, es hätte sonst keine Hefe übrig bleiben können; es blieb aber mehr, als Pasteur verwendet hatte, zurück.

Die Gährungsversuche von Graham, Hofmann und Redwood dürften, wie ich glaube, noch in Betracht gezogen werden, um für die Beobachtung von Pasteur weitere Beweise zu liefern, dafs der gröfste Theil des Rückstandes nicht von der Hefe stammt. Sie erwähnen in der angeführten Arbeit, dafs sich bei der Gährung des Zuckers,

wie weit man diese auch treiben möge, neben Alkohol und Kohlensäure eine eigenthümliche Substanz bildet, und zwar in reinen Rohrzucker- oder Traubenzuckerlösungen so gut wie in Bierwürze. Eine Lösung von Rohrzucker in 7 Wasser in drei Versuchen mit $1^1/_2$, 3 und 6 Volumprocenten flüssiger Hefe versetzt, enthielt nach der Gährung beziehungsweise 4,4, 3,72 und 3,7 pC. dieser in ihren Eigenschaften an Caramel oder Glucinsäure erinnernden, nicht mehr gährungsfähigen Substanz; es war ein dunkelbrauner extractartiger Syrup von bitterem und etwas saurem Geschmack, und erwies sich als ein Gemenge verschiedener Stoffe, aber frei von Dextrin und Zucker, obwohl sie aus alkalischen Kupferoxydlösungen im Sieden Oxydul niederschlug.

Diese Rückstände sind allerdings vor der Wägung nicht mit Alkohol und Aether ausgewaschen worden, aber die Vergleichung ihres Gewichts mit dem der Hefenmenge zeigt augenscheinlich, dafs zwischen beiden keine Beziehung besteht; diese Rückstände sollten in einem gewissen Verhältnisse zunehmen mit dem Gewichte der Hefe, aber sie betragen für die doppelte und dreifache Hefenmenge nicht mehr wie für die einfache, und zuletzt reduciren weder Bernsteinsäure noch Glycerin die alkalischen Kupferlösungen.

Es kann demnach nicht gestattet sein, die nach der Gährung in der Flüssigkeit bleibenden extractiven Stoffe als Bestandtheile der Hefe in Rechnung zu nehmen und sie dem Hefenrückstand zuzurechnen, wie diefs von Pasteur geschehen ist.

In einer zuckerhaltigen Flüssigkeit, welche einen zur Ernährung des Hefenpilzes geeigneten stickstoff- und schwefelhaltigen Körper enthält, vermehrt sich die Anzahl der wirksamen Hefenzellen unter Umständen um das Tausend- und Mehrfache und der Gehalt an stickstoffhaltiger Materie nimmt in der Flüssigkeit ab. In einer mit Hefe versetzten Zucker-

lösung empfängt die Flüssigkeit während der Gährung von der Hefe eine gewisse Menge stickstoffhaltiger Substanz; die Hefe nimmt dadurch an Wirksamkeit ab, sie zersetzt zum Zweitenmale mit Zuckerwasser in Berührung weniger Zucker. Ich habe gefunden, dafs wenn die nach der Gährung des Zuckerwassers übrigbleibende Hefe mit Wasser jedesmal ausgewaschen wird, nach ihrer dritten Verwendung neues Zuckerwasser nicht mehr in Gährung damit versetzt wird; unausgewaschen brachte sie, zum Fünftenmale verwendet, noch eine sehr schwache Gährung hervor, sie war aber alsdann völlig erschöpft.

Der Verlauf der Gährung von Zuckerwasser mit Hefe und der von Zuckerlösungen, welche stickstoffhaltige, zur Ernährung des Hefenpilzes geeignete Materien enthalten, ist demnach in Beziehung auf die Bildung und Vermehrung von Hefenzellen verschieden, und die Behauptung Pasteur's, dafs sich in beiden Fällen eben so viel Hefe bilde, im ersteren Falle der Gährung von reinem Zuckerwasser eher mehr als in dem anderen, entbehrt sonach einer jeden thatsächlichen Begründung.

Ich habe, wie Pasteur, gefunden, dafs wenn man zu 1000 CC. Zuckerwasser, welches 10 pC. Zucker enthält, 15 bis 20 CC. feuchte Hefe setzt, worin $3^1/_2$ bis 5 Grm. Trockensubstanz, dafs in diesem Fall nach der Gährung das Gewicht der rückbleibenden Hefe kleiner ist, als das der verwendeten Hefe in frischem Zustande; die Mischung geht bei diesem Verhältnisse in eine rasch verlaufende oft stürmische Gährung über, nach 3 bis 4 Tagen schon klärt sich die Flüssigkeit. Das Trübbleiben derselben kann als ein ziemlich sicheres Zeichen angesehen werden, dafs die Gährung noch fortdauert; diefs ist ein den Brauern wohlbekanntes Merkzeichen.

Meine Versuche bestätigen ferner die von Pasteur festgestellte Thatsache, dafs wenn man weniger Hefe zum

Zuckerwasser als das oben angeführte Verhältnifs zu dafs in diesem Falle das Gewicht der Hefe nach der Gäl nicht ab, sondern um 5, oft um 12 pC. zunimmt. Der Gı dieser Gewichtszunahme ist von Pasteur betont worde. und ich glaube, jetzt ganz bestimmte Beweise dafür liefern zu können; die Gewichtszunahme beruht auf dem merkwürdigen Verhalten der stickstoffhaltigen Materie, welche die Hefe während der Gährung verliert, als Nährstoff zur Bildung neuer Hefenzellen dienen zu können.

Man versteht jetzt leicht, wie und in welcher Weise die Hefe an Gewicht zunimmt.

Beim Beginne und einer gewissen Dauer der Gährung tritt ein Theil des stickstoffhaltigen Bestandtheils des Hefenzelleninhalts an die Flüssigkeit, welche noch reich ist an Zucker, und die restirende lebende Hefe verhält sich jetzt zu dieser Flüssigkeit wie frische Hefe, die man zu Bierwürze gesetzt hat; sie sprofst und es bilden sich neue Zellen, welche die aufgelöste stickstoffhaltige Materie zur Wiederherstellung des ursprünglichen activen Zelleninhaltes verwenden; indem diese neuen Zellen auf den Zucker wirken, tritt wieder stickstoffhaltige Materie aus, und diefs kann Monate lang so fortgehen.

Mit der Erzeugung frischer Zellen geht die Bildung neuer Zellenwände parallel, und da diese aus Cellulose bestehen, so vermehrt sich das Gewicht der Hefe um das Gewicht der hinzugekommenen Cellulose. Das Gewicht der Hefe nimmt zu, aber ihr relativer Stickstoffgehalt nimmt stetig ab.

Der eben beschriebene Vorgang läfst sich in folgender Weise versinnlichen. Wenn man 1 Liter zehnprocentiges Zuckerwasser mit 15 CC. feuchtem Hefenbrei vollständig vergähren läfst und filtrirt die über der restirenden Hefe stehende klare Flüssigkeit zwei- bis dreimal durch doppelte Filter, so ist darin keine Spur einer organisirten Substanz

nachweisbar. Wenn jetzt diese Flüssigkeit zur Entfernung des Alkohols zum Sieden erhitzt und eine Stunde lang im Sieden erhalten wird, so bleiben etwa 450 bis 500 CC. Flüssigkeit, worin, wie erwähnt, der stickstoffhaltige Körper ist, den die Hefe in der vorangegangenen Gährung abgegeben hat. Löst man in dieser Flüssigkeit 30 bis 40 Grm. Zucker auf und setzt, wenn sie bis auf etwa 20^0 erkaltet ist, eine Spur Hefe zu*), und überläfst sie in einer kleinen Flasche (die mit einer Caoutchouckapsel verschlossen und einer Gasleitungsröhre versehen ist, die in Wasser taucht) sich selbst, so bemerkt man nach 10 Stunden eine deutliche Gasentwickelung und am Boden einen sichtbaren Absatz von Hefe. Die Gasentwickelung nimmt fortwährend zu, und nach 3 bis 4 Tagen beträgt die erzeugte Hefe im feuchten breiartigen Zustande 450 bis 600 Mgrm. Nach 8 bis 10 Tagen ist der Zucker vollkommen verschwunden. Verfährt man mit dieser Flüssigkeit, die zum Zweitenmale gedient hat, wie mit der ersten, d. h. filtrirt man sie von der abgesetzten Hefe ab, dampft wieder zur Hälfte ein, setzt wieder Zucker und eine Spur Hefe zu, so wiederholt sich dieser Vorgang; es tritt wieder Gährung ein unter Bildung neuer Hefe.

In dieser Weise ist es mir gelungen, in einer und derselben Flüssigkeit viermal nacheinander Hefe von voller Wirksamkeit zu erzeugen, die sich also zu Zuckerwasser verhielt, wie frische Hefe.

Die einzige Vorsicht, welche man gebrauchen mufs, um des Gelingens sicher zu sein, ist die, dafs man nach der Vollendung der ersten und der folgenden Gährungen die abfiltrirte und eingedampfte Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali genau neutralisirt; die gegohrenen Flüssigkeiten sind immer

---

*) Ich nehme dazu Hefenbrei von der Gröfse eines Stecknadelknopfes, den ich in 10 CC. Wasser vertheile; hiervon nehme ich 1 CC.

sauer und die vorhandene Säure vermehrt sich absolut in jeder der auf einander folgenden Gährungen, und relativ durch die in Folge des Abdampfens wachsende Concentration der Flüssigkeit.

Die Dauer der Gährung bei geringen Hefenmengen oder die sogenannte Nachgährung beruht also darauf, dafs der in Folge des Umsatzes in der Hefenzelle an die Flüssigkeit getretene stickstoff- und schwefelhaltige Bestandtheil derselben, der für sich das Vermögen nicht hat, den Zucker in Kohlensäure und Alkohol zu spalten, dieses Vermögen wieder gewinnt; und diefs geschieht dadurch, dafs er als Nährstoff zur Erzeugung neuer Hefenzellen dient und in der Zelle selbst die Form der Verbindung wieder gewinnt, in welcher er die Zersetzung des Zuckers hervorbringt.

Während der Gährung tritt in den Hefenzellen eine Theilung des stickstoffhaltigen Zelleninhaltes ein, ein Theil desselben bleibt in der unwirksam gewordenen Zelle in unlöslichem Zustande stets zurück, und diefs ist der Grund, warum die Wirkung der Hefe zuletzt eine Grenze hat. Wenn alle stickstoffhaltigen Bestandtheile austreten würden und die Fähigkeit behielten, immer wieder aufs Neue zur Erzeugung von Hefe zu dienen, so würde der Vorgang der Gährung ein wahres Perpetuum mobile darstellen, einer arbeitenden Maschine gleich, die in sich selbst die Kraft zur Arbeit stets wiedererzeugt.

In den beschriebenen Fällen der Gährung des Zuckerwassers mit ausgewaschener Bierhefe hat man so ziemlich ein Bild aller ähnlichen Gährungen; bei einem gewissen Verhältnifs Bierhefe verläuft die Gährung rasch und die Hefe nimmt an Gewicht ab; bei sehr wenig Hefe kann, wie in der Nachgährung der Weine, die Gährung Monate- oder Jahrelang dauern; in diesem Falle nimmt die Hefe an Gewicht zu.

Man kann sich denken, dafs der Vorgang in beiden Fällen gleich sei, und dafs nur die Menge der Hefe den

Unterschied mache; wäre aber die fortdauernde Zellenbildung eine nothwendige Bedingung der rasch verlaufenden Gährungen, so müfste die Anzahl der Zellenbälge und damit das Gewicht der Cellulose in einem ähnlichen Verhältnisse wie bei der langsamen Gährung zunehmen, aber das Gewicht der rückbleibenden Hefe nimmt in der rasch verlaufenden Gährung ab.

Wenn man von bloſsen Meinungen absieht, so beschränkt sich unsere thatsächliche Kenntniſs von der Hefe und ihren Wirkungen auf Folgendes:

Die Hefe besteht aus Pflanzenzellen, die sich in einer Flüssigkeit entwickeln und vermehren, welche Zucker und ein Albuminat oder einen von einem Albuminate stammenden Körper enthält; die Hauptmasse des Zelleninhaltes besteht aus einer Verbindung von einem stickstoff- und schwefelhaltigen Körper mit einem Kohlehydrate oder Zucker.

In der Hefe tritt von dem Momente an, wo sie sich fertig gebildet hat und in reinem Wasser sich selbst überlassen wird, eine moleculare Bewegung ein, die sich in der Umsetzung der Bestandtheile des Zelleninhaltes äufsert. Das in derselben enthaltene Kohlehydrat (oder Zucker) zerfällt in Kohlensäure und Alkohol und ein kleiner Theil seines schwefel- und stickstoffhaltigen Bestandtheiles wird löslich und behält die in ihm eingetretene moleculare Bewegung in der Flüssigkeit bei; in Folge derselben hat dieser Stoff das Vermögen, Rohrzucker in Traubenzucker überzuführen.

An diesem Vorgange nimmt kein Körper von Aufsen aufser Wasser Antheil.

Wenn einer Mischung von Hefe und Wasser Rohrzucker zugesetzt wird, so tritt zunächst dessen Umwandlung in Traubenzucker ein, und die durch die Zellenwände der Hefe eindringenden Zuckertheilchen verhalten sich in der Zelle selbst wie der Zucker oder das Kohlehydrat, welches ein

Bestandtheil des Zelleninhaltes ist, sie zerfallen in Folge der auf sie einwirkenden Thätigkeit in Alkohol und Kohlensäure (oder Bernsteinsäure, Glycerin und Kohlensäure); es tritt, wie man alsdann sagt, die Gährung des Zuckers ein.

Es ist bis jetzt kein wohlerwiesener Fall bekannt, in welchem sich Hefe ohne Zucker gebildet hat oder in welchem Zucker in Kohlensäure und Alkohol zerfallen ist ohne Gegenwart und Mitwirkung von Hefenzellen *).

Es ist von Schlofsberger beobachtet worden (Ann. Ch. Ph. LII, 118), dafs viele saftige Schwämme (z. B. Agar. russula etc.) in einer Flasche mit enger, aber nicht verschlossener Oeffnung aufbewahrt, ganz von selbst in geistige Gährung übergegangen, so dafs sich aus dem ausgeprefsten Safte durch Destillation Alkohol gewinnen liefs; *es traten hierbei* echte Hefenzellen auf.

---

*) Es soll damit nicht gesagt sein, dafs es aufser dem organisirten Hefenferment kein anderes geben könne, welches Zucker in Alkohol und Kohlensäure zu spalten vermöge; ich glaube in dieser Beziehung die Aufmerksamkeit auf die höchst merkwürdigen Eigenschaften des von Ed. Schunck entdeckten Krappfermentes (Erdmann und Werther's Journ. f. pract. Chem. Bd. LXIII, 222) lenken zu sollen. Schunck zeigte, dafs im Krapp und seinen wässerigen Extracten sich in mäfsiger Temperatur ein Gährungsprozefs einstellt, in dessen Folge das Rubian zersetzt und eine Anzahl von neuen Verbindungen gebildet werden, unter denen das Alizarin besonders merkwürdig ist. Weder Hefe, noch Casein sind im Stande, das Rubian zu zersetzen, und Emulsin zeigt eine unvollkommene Wirkung. Das Krappferment, welches Schunck Erythrozym nennt, erhält man durch Fällung eines mit Wasser von 38° C. bereiteten Auszugs von Krapp mit verdünnter Salzsäure in Gestalt eines braunen flockigen Niederschlages; es bringt im zweiten Stadium seiner Zersetzung in Zuckerlösungen eine wahre Alkoholgährung hervor; er entdeckte bei dieser Gelegenheit Bernsteinsäure unter den Gährungsproducten (1854), die übrigens schon im Jahr 1848 in allen gegohrenen Flüssigkeiten von C. Schmidt in Dorpat aufgefunden und nachgewiesen worden war. (S. Handwörterbuch, Bd. III, 224.)

Die Bedeutung des pflanzlichen Organismus für die Erscheinung der Gährung scheint hiernach klar zu sein, insofern nur durch dessen Vermittelung ein Albuminat und Zucker in der Flüssigkeit, worin sich der Hefenpilz entwickelt, zu der eigenthümlichen Verbindung, oder wenn man will, in der losen Form vorübergehend zusammentreten können, in welcher allein sie als Bestandtheil des Pilzes eine Wirkung auf den Zucker äufsern; wenn der Pilz nicht mehr wächst, so löst sich das Band, was die Bestandtheile des Zelleninhaltes zusammenhält, und es ist die in demselben eingetretene Bewegung, wodurch die Hefenzellen eine Verschiebung oder Spaltung der Elemente des Zuckers und anderer organischen Molecule bewirken.

Wir konnen, wie erwähnt, eine ganze Anzahl von organischen Verbindungen, in welchen bei Gegenwart von Wasser eine Veränderung und Umsetzung beginnt, die eine gewisse Dauer hat und mit Fäulnifs endigt, und wissen, dafs andere organische Stoffe, die für sich einer ähnlichen Umsetzung nicht fähig sind, mit diesen in Berührung, eine ganz ähnliche Verschiebung oder Spaltung in ihren Moleculen erleiden, wie der Zucker in Berührung mit Hefe, ohne Mitwirkung einer vitalen Thätigkeit.

Wenn die Moleculararbeit oder der Umsatz des Zelleninhaltes aufgehoben wird, so hört damit auch ihre Wirkung auf den Zucker auf, und so kann z. B. in schwachem Kreosotwasser (Béchamp) oder einer schwachen Lösung von Carbolsäure (Dr. v. Pettenkofer) oder auch in Flüssigkeiten, welche wie Wein eine gewisse Menge Alkohol und Säure enthalten, die Hefe viele Monate lang ihre volle Wirksamkeit behalten.

Man versteht, dafs die Producte, die sich in der Gährung der Hefe für sich und in Berührung mit Zucker aus dem stickstoff- und schwefelhaltigen Bestandtheil desselben bilden, nicht identisch sein können, da dem Zucker, der in die Zelle

eindringt, eine Gegenwirkung zugeschrieben werden mufs, durch welche die Richtung der Lagerung der Theilchen des stickstoffhaltigen Körpers eine andere wird; die Flüssigkeit, welche von frisch gegohrener Hefe abfiltrirt wird und reich an stickstoffhaltigen Substanzen ist, ist übrigens zur Zellenbildung sehr geeignet.

Ich habe erwähnt, dafs die Hefe, einer Temperatur von 60° C. ausgesetzt, ihr Vermögen, von selbst in Gährung überzugehen, verliert; in gleicher Weise verhält sich eine in voller Gährung befindliche zuckerhaltige Flüssigkeit; wird sie in einem Wasserbade bis auf 60° erwärmt, so ist die Gährung unterdrückt und sie stellt sich beim Erkalten nicht wieder ein. Das vortreffliche Verfahren Pasteur's, den Wein haltbar zu machen, indem man ihn bis auf 60° erwärmt, scheint mit diesem Verhalten der Wärme zur Hefe in Verbindung zu stehen.

Ich habe bemerkt, dafs die Hefe während des Faulens lange Zeit hindurch das Vermögen behält, in Zuckerlösungen Gährung hervorzubringen. Der Punkt, in welchem Fäulnifs eintritt, läfst sich leicht erkennen, wenn man der Hefe etwas Salpeterlösung zusetzt; wenn sie für sich oder mit Zuckerwasser gährt, bringt sie in dem Salpeter keine Veränderung hervor; sobald sie zu faulen beginnt, verwandelt sich das salpetersaure Salz in salpetrigsaures; eine Probe der Flüssigkeit mit Stärkekleister und Jodkalium versetzt giebt alsdann beim Zusatz von sehr verdünnter Schwefelsäure eine tiefblaue Färbung von Jodstärkmehl.

Ich habe eine Portion Hefe vom Beginne der Fäulnifs an fünf Wochen lang sich selbst überlassen und von vier zu vier Tagen Proben dieser faulenden Hefe zu Zuckerwasser gesetzt; auch nachdem sie in die stinkendste Fäulnifs übergegangen war, trat in diesen Mischungen Gährung ein, in welcher der üble Geruch derselben regelmäfsig verschwand.

Die Menge des gebildeten Alkohols nimmt übrigens ab und es entstehen neben Kohlensäure noch andere Producte, die ich nicht weiter untersucht habe.

In Beziehung auf die Bildung und Entwickelung des Hefenpilzes hat Pasteur eine Beobachtung gemacht, welche den bisherigen Ansichten eine neue Richtung gegeben hat.

Man glaubte bis dahin, dafs der Hefenpilz sich wie andere Pilze entwickele, welche als Schmarotzer ihre Hauptbestandtheile von Pflanzentheilen oder Thierüberresten empfangen, im Besonderen, dafs zu dessen Fortpflanzung und Vermehrung neben den Phosphaten ein Albuminat oder ein davon abgeleiteter Stoff nothwendig sei. Die Versuche von Pasteur scheinen aber aufser Zweifel zu stellen, dafs die Hefe sich fortzupflanzen vermag in Mischungen, welche weinsaures Ammoniak, Zucker und die Aschenbestandtheile der Bierhefe enthalten.

Es ist zu verwundern, dafs diese Entdeckung in einer besonderen Beziehung nicht mehr Aufmerksamkeit auf sich gezogen hat, da sie eine für die Pflanzenphysiologie sehr bedeutungsvolle Thatsache in sich einschliefst: die Bildung nämlich der Albuminate in den Pflanzen, über die wir kaum mehr als Vermuthungen haben; sie ist bis jetzt als eines der gröfsten Räthsel in der organischen Natur angesehen worden.

Wir haben die organischen Säuren in den Pflanzen, die Oxalsäure, Aepfelsäure, Citronensäure u. s. w., als Zwischenglieder angesehen zwischen der Kohlensäure, dem Zucker, Stärkmehl, Cellulose u. s. w., welche den allmäligen Uebergang der Kohlensäure in einen Pflanzenbestandtheil vermitteln; aber für die Erzeugung der Albuminate in den Pflanzen finden wir in den Nährpflanzen, welche am Reichsten daran sind, keine stickstoffhaltige Substanz, aufser Ammoniak, an die wir ihre Bildung knüpfen konnten.

Dieses Problem schien durch die Versuche **Pasteur's** gelöst zu sein; denn wenn in einer Mischung von Ammoniak, Weinsäure, Zucker und Phosphaten die eingebrachten Hefenpilze sich fortpflanzen und vermehren können, so mufs sich nothwendig aus den Elementen dieser Mischung ein Albuminat gebildet haben, da einer der Hauptbestandtheile des Hefenpilzes ein Albuminat ist; in jeder der neu hinzugekommenen Hefenzellen mufs eine gewisse Menge neuerzeugter Albuminate vorhanden sein; ohne die Gegenwart desselben würden sich keine ächten Hefenzellen haben bilden bönnen.

Ich habe vor 25 Jahren in einer Note über die Entstehung des Albumins in den Pflanzen (s. Ann. Ch. Ph. LI, 287) die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, dafs das Albumin in den Pflanzen möglicher Weise durch die Vereinigung von Ammoniak und Zucker und durch Austreten von Wasser und Sauerstoff entstehen könne :

$$\left.\begin{array}{ll} \text{Zucker} & C_{48}H_{48}O_{48} \\ \text{Ammoniak} & \quad H_{18}\quad N_6 \\ \hline & C_{48}N_6H_{66}O_{48} \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{lr} \text{Proteïn} & C_{48}N_6H_{36}O_{14} \\ \text{Sauerstoff} & O_4 \\ \text{Wasser} & H_{30}O_{30} \\ \hline & C_{48}N_6H_{66}O_{48} \end{array}\right.$$

Die als Proteïn hier aufgeführte Substanz enthält die nämlichen Elemente in demselben Verhältnisse wie das Caseïn, den Schwefel des letzteren nicht eingerechnet, von dem ich allerdings nicht anzugeben weifs, in welcher Form er hinzugetreten ist.

Die Vorstellung der Erzeugung von einem Albuminate aus Ammoniak und Zucker hatte demnach für mich nichts Auffallendes, sie war mir eher befreundet, aber an die Bildung desselben in einem Pilze konnte ich wohl nicht denken, denn ohne Ausscheidung von Sauerstoff aus dem Zucker war sie nicht möglich; der Hefenpilz entwickelt sich aber beim völligen Abschlufs des Lichtes und bis jetzt ist eine Aus-

scheidung von Sauerstoff bei Pilzen noch niemals wahrgenommen worden.

Wenn man die Versuche genauer betrachtet, welche dem Hauptversuche Pasteur's vorhergegangen sind und die ihn darauf geleitet haben, so wird man einige Bedenken kaum unterdrücken können.

Pasteur hatte nämlich einer Zuckerlösung weinsaures Ammoniak zugesetzt und nach der Gährung derselben weniger Ammoniak in der Flüssigkeit vorgefunden, als er zugesetzt hatte, und er schlofs daraus, dafs das verschwundene Ammoniak eine Verbindung eingegangen und zwar zur Bildung von Hefe gedient haben müsse; die drei Hauptversuche, die er in Beziehung auf das Verschwinden des Ammoniaks angestellt hat, sind folgende :

I. 100 Grm. Zucker, aufgelöst in 1 Liter Hefenwasser, versetzte er mit einer Spur Hefe und überliefs die Mischung der Gährung.

Das Hefenwasser enthielt vor der Gährung	0,038 Grm.	Ammoniak
Die gegohrene Flüssigkeit . . .	0,020 „	„
Es waren verschwunden	0,017 „	„

II. 100 Grm. Zucker, 10 Grm. frische Hefe wurden mit 0,200 Grm. weinsaurem Ammoniak versetzt.

Vor der Gährung befand sich in der Flüssigkeit	0,0185	Ammoniak
Nach der Gährung „ „ „ „ „	0,0015	„
Es waren verschwunden	0,0170	„

III. 19,575 Grm. Zucker, 0,525 Grm. Hefe und 0,475 Grm. weinsaures Ammoniak.

In der Flüssigkeit waren vor der Gährung	0,088	Ammoniak
„ „ „ „ nach der Gährung	0,071	„
Es waren verschwunden	0,017	„

In diesen drei Versuchen verhielt sich die Menge des in der gährenden Flüssigkeit enthaltenen Ammoniaks wie 1 : 2 : 5, und es mufs doch ziemlich auffallen, dafs die Menge des verschwundenen nahe gleich war, 18 Mgrm. im ersten und 17 Mgrm. in den beiden anderen Versuchen; es ist ferner nicht wohl erklärbar, dafs in diesen drei Gährmischungen ein Theil von dem zugesetzten Ammoniak zur

Bildung eines stickstoffhaltigen Bestandtheiles gedient haben solle, während in der gegohrenen Flüssigkeit noch Stickstoffverbindungen rückständig bleiben, welche sich zur Ernährung von Hefenzellen vortrefflich und sicherlich weit besser als das Ammoniak eignen; ohne Ammoniakzusatz würde die Gährung in den drei Mischungen ganz denselben Verlauf gehabt haben.

Das Gleichbleiben des Ammoniakverlustes bei sehr ungleichen Mengen Ammoniak in der gährenden Flüssigkeit scheint eher auf einen gemeinschaftlichen Irrthum in der Bestimmungsmethode des Ammoniaks hinzudeuten; ich will aber dieser Vermuthung kein Gewicht beilegen. Die Feststellung der allerwichtigsten Thatsache, die Vermehrung der Hefe durch das in der Gährmischung vorhandene Ammoniak, ist nämlich von Herrn Pasteur ganz unbeachtet gelassen worden.

Es ist klar, dafs wenn er der einen von zwei Mischungen einer gewissen Menge Zucker und dem gleichen Volumen Hefenwassers und Spuren Hefe ein Ammoniaksalz zugesetzt hätte, so würde er in beiden Fällen einen Unterschied in der erzeugten Hefenmenge haben wahrnehmen müssen. Wäre das Ammoniak zur Erzeugung von Hefe verwendbar gewesen, so würde die Mischung mit dem Ammoniaksalz mehr Hefe haben liefern müssen, wie die andere ohne Ammoniak.

Die Fähigkeit des Ammoniaks, zur Bildung der Hefe zu dienen, ist also nicht daraus erschlossen worden, dafs durch seine Gegenwart die Hefenmenge vermehrt worden ist, sondern daraus, dafs die Bestimmung des Ammoniaks auf analytischem Wege in der gegohrenen Flüssigkeit einen Verlust ergab. Den allein gültigen Beweis für seine Ansicht, dafs das Ammoniak zur Erzeugung von Hefe gedient habe, ist Pasteur, wie erwähnt, uns schuldig geblieben.

Aus den Versuchen von Duclaux (Compt. rend. LIX, 450) sollte man schliefsen, dafs das Ammoniak auf die Bil-

dung der Hefe keinen Einflufs habe; er liefs 40 Grm. Zucker mit 15 Grm. Hefe und 1 Grm. rechtsweinsaurem Ammoniak vergähren und fand, dafs sich die Hefe von 2,501 Grm. auf 2,326 Grm., also um 8 pC. vermindert hatte, ähnlich wie in den Pasteur'schen Versuchen ohne Ammoniak. In allen Flüssigkeiten aber, worin sich Stoffe befinden, die zur Ernährung der Hefe geeignet sind, vermehrt sich die Hefe.

Ich will aber auf diese Betrachtungen kein weiteres Gewicht legen, sondern ich wende mich jetzt zu seinen Hauptversuchen, durch die er die Bildung von Hefe aus stickstofffreien Substanzen und Ammoniak direct dargethan zu haben glaubt.

Wenn man

10 Grm. Zucker,
100 CC. Wasser,
0,100 Grm. weinsaures Ammoniak,
0,075 bis 0,080 Grm. Hefenasche

mit einer Spur Hefe versetzt, so stellt sich in dieser Mischung in wenigen Stunden eine Kohlensäureentwickelung ein; der Zucker wird zum Theil zersetzt und die Hefe vermehrt; es waren verschwunden 0,0062 Grm. Ammoniak (= 5,2 Mgrm. Stickstoff) und die erzeugte Hefe wog 0,043 Grm., welche den Stickstoff des Ammoniaks, d. i. über 11 pC. Stickstoff enthalten mufste.

Pasteur hat den Verlauf dieses Versuches sehr genau angegeben, und man kann, wie ich glaube, mit ziemlicher Sicherheit aus seiner Beschreibung entnehmen, dafs im Wesentlichen sich keine Alkoholgährung, sondern eine wahre Milchsäuregährung eingestellt hatte; es war zwar Alkohol bemerklich gebildet worden, aber er ist von ihm nicht bestimmt worden, ich vermuthe, weil seine Menge zu gering war; es waren aber $4^{1}/_{2}$ Grm. Zucker zersetzt worden; der Zucker war zum grofsen Theile in eine organische Säure

verwandelt, deren Menge 0,597 Schwefelsäure äquivalent war; die organische Säure bestand zum grofsen Theil aus Milchsäure.

Ich habe diesen Versuch vielmal mit der gröfsten Sorgfalt wiederholt und bis auf die Bildung und Vermehrung der Hefe nahe die nämlichen Resultate, wie Pasteur, erhalten. Die einzige Veränderung, die ich mit den Mischungen vornahm, bestand darin, dafs ich die Flüssigkeiten zum Sieden erhitzte und in dem Gefäfse erkalten liefs, ehe die Hefe zugesetzt wurde. In einem anderen Falle nahm ich Zucker, der vorher auf 160° erhitzt worden war, bei welcher Temperatur er bekanntlich sein Gährungsvermögen nicht verliert*); auch ich fand, dafs sich nach 12 Stunden etwas Kohlensäure entwickelt und dafs der Zucker zum Theil in eine organische Säure übergeht, deren Natur ich nicht weiter bestimmte.

Ich habe von einer dieser Mischungen 25 Cm. abdestillirt und das spec. Gew. des Destillates bestimmt, es war 0,99968 und demnach von dem des destillirten Wassers kaum verschieden; mit Hülfe der feinen Probe von Lieben liefs sich aber Alkohol darin nachweisen.

Eine Zersetzung findet unter diesen Umständen zweifellos statt und auch eine Alkoholbildung, die wahrscheinlich der zugesetzten Hefe, so klein deren Menge auch war, entspricht; aber der ganze Verlauf hat keine Aehnlichkeit mit dem, der sich in einer Zuckerlösung einstellt, welcher man so viel stickstoffhaltige Materie zugesetzt hat, als dem Stickstoffgehalte von 0,100 Grm. neutralem weinsaurem Ammoniak = 15,2 Mgrm. Stickstoff entspricht; in einer Mischung z. B. von 100 CC. Zuckerwasser, worin 5 Grm. Zucker und 16 CC. einer Abkochung von frischer Hefe, tritt, nach Zusatz

*) Nach Analysen von Prof. Volhard, welche Prof. Nägeli veranlafst hat, enthält der anscheinend reinste, wasserhelle Kandiszucker stets nahe an 1/2 pC. Stickstoff.

einer Spur Hefe, nach 8 Stunden eine deutliche Gährung ein, es entwickeln sich unausgesetzt, langsam auf einander folgend, Blasen von kohlensaurem Gas, und der Boden des Gefäfses bedeckt sich mit einer deutlichen, sehr weifsen Schicht von Hefe, deren Höhe zunimmt, bis aller Zucker zersetzt ist.

Ich weifs wohl, dafs ein negatives Argument in Forschungen dieser Art kein besonderes Zutrauen erweckt, denn, dafs man nicht erhält, was ein anderer behauptet erhalten zu haben, dazu gehört keine besondere Kunst, und es ist der Mangel an Uebung und Sorgfalt in der Ausführung schwieriger Versuche genügend, um widersprechende Resultate zu ergeben; ich habe aber, wie ich glaube, keine Vorsicht versäumt und auch Professor Nägeli, dem ich eine, genau nach Pasteur's Vorschrift dargestellte Mischung übergab, ist nicht glücklicher gewesen wie ich.

Betrachtungen anderer Art veranlafsten mich, diese Versuche abzubrechen und keine weitere Zeit damit zu verlieren *).

Man wird zunächst bemerken, dafs Pasteur den in seinem Versuche erhaltenen Absatz allerdings gewogen hat, ob aber die erhaltenen 43 Mgrm. ächte Bierhefe gewesen sind, dafür hat er keinerlei Beweise beigebracht; er hätte diesen Absatz mit Zuckerwasser in Berührung bringen müssen, um zu zeigen, dafs er in der That aus Torvula cerevisiae bestand, der Zucker hätte damit in Gährung versetzt werden müssen. Das Mikroscop ist ein sehr unzuverlässiges Werkzeug, um die wahre Natur von Dingen dieser Art festzustellen. Nach der im Verhältnifs überaus grofsen Menge Milchsäure, die sich aus dem Zucker in seinem Versuche gebildet hat, mufs der Same von Torvula cerevisiae Milch-

*) In Ammoniaksalzen von organischen Säuren tritt bekanntlich sehr häufig ganz von selbst und ohne dafs man ein Ferment zusetzt, eine Zersetzung durch Schimmelbildung ein.

säurehefe, d. i. Penicillium glaucum, erzeugt und sein Absatz daraus bestanden haben.

Es fällt sodann auf, dafs Pasteur Bierhefe erzeugt haben will in Mischungen, die keinen Schwefel enthalten; Bierhefe, die keinen Schwefel enthält, giebt es aber nicht; ihr Hauptbestandtheil ist eine stickstoffhaltige Substanz, welche eben so viel oder noch etwas mehr Schwefel als das Casein enthält.

Weder Zucker noch weinsaures Ammoniak enthalten Schwefel und auch die Hefenasche ist in der Regel ganz frei davon. Die von mir verwendete Hefenasche enthielt eine Spur Schwefelsäure, aber auch wenn diese Asche eine bemerkliche Menge Schwefelsäure enthalten hätte, so wäre die Annahme, dafs der Pilz die Fähigkeit besessen habe, die Schwefelsäure zu zerlegen, doch nur in dem Falle zulässig, wenn der Beweis klar vorläge, dafs sich in Pasteur's Mischungen wirkliche Bierhefe erzeugen liefse. Ich sehe diesem Beweise mit dem lebhaftesten Interesse entgegen, und wenn er Herrn Pasteur gelingen sollte, so werden wir um eine überaus wichtige Thatsache im Gebiete der Pflanzenphysiologie bereichert werden, dafs es entweder Bierhefe giebt, die keinen Schwefel enthält, oder dafs die Pilze die Fähigkeit besitzen, die Schwefelsäure zu zerlegen und aus dem Schwefel der Schwefelsäure, dem Ammoniak und den Elementen des Zuckers oder der Weinsäure ein Albuminat zu erzeugen, eine Fähigkeit, von der wir bis jetzt geglaubt haben, dafs sie nur den grünen Pflanzen unter der Mitwirkung des Lichtes zukomme.

Die Thatsache, dafs Pasteur in seinen Ammoniakbestimmungen aus den gegohrenen Flüssigkeiten weniger Ammoniak wieder erhielt, als er zugesetzt hatte, kann unmöglich als ein Beweis für die Meinung gelten, dafs dieses Ammoniak als Nährstoff zur Hefenbildung gedient habe; denn ich

wiederhole, dafs in *keinem einzigen Fall* von ihm die Bildung oder eine Vermehrung ächter Hefe in Folge des Ammoniakzusatzes zu einer gährenden Flüssigkeit constatirt worden *).

Ich habe häufig bei'm Austreiben von Ammoniak aus gegohrenen Flüssigkeiten durch Kochen mit gebrannter Magnesia, welche Pasteur dazu verwendet hat, weniger Ammoniak erhalten, als die Flüssigkeit enthielt; aber in diesem Falle war in der rückständigen Magnesia das fehlende Ammoniak nachweisbar, es hatte sich phosphorsaure Ammoniak-Bittererde gebildet in Folge der Anwesenheit von löslichen phosphorsauren Alkalien, welche in gegohrenen Flüssigkeiten niemals fehlen.

Die Frage, was aus dem Stickstoff der Hefe in der Gährung wird, hat Pasteur beschäftigt; er sagt: „In der Alkoholgährung bildet sich auf Kosten der Hefe nicht die kleinste Menge Ammoniak" (S. 380); damit steht allerdings im Widerspruche, wenn er auf der Seite vorher angiebt, dafs 1 Liter Wasser, welches die löslichen Bestandtheile der Hefe enthält, ihm 0,038 Grm. Ammoniak geliefert habe; ich finde, dafs alle gegohrenen Flüssigkeiten Ammoniak enthalten, aber allerdings nur eine sehr geringe Menge; es scheint, dafs der Stickstoff in einer anderen Form, zum Theil in der von organischen Basen austritt; Leucin konnte ich in den gegohrenen Rückständen nicht nachweisen, wahrscheinlich

---

*) Mein verstorbener Freund Pelouze hatte mir vor 9 Jahren die Resultate von Pasteur's Arbeiten über die Gährung mitgetheilt, und ich bemerkte ihm darauf, dafs ich mich vorläufig dadurch nicht veranlafst sähe, meine Ansicht über die Ursache der Gährung aufzugeben; wenn es möglich wäre, mit Hülfe von Ammoniak in gährenden Flüssigkeiten Hefe zu erzeugen oder zu vermehren, so würde die Industrie sich sehr bald dieser Thatsache bemächtigen und diefs wollte ich abwarten; bis jetzt hat sich aber in der Fabrikation von Prefshefe nichts geändert.

weil dessen Menge zu gering war. Trimethylamin ist von Ludwig in allen von ihm untersuchten Weinsorten nachgewiesen worden, und ebenso hat Oser als constantes Product der Gährung des Zuckers mit Hefe eine sehr merkwürdige sauerstofffreie und stickstoffreiche Basis beschrieben; nach seinen Versuchen scheint diese Base ein constantes Product der Gährung des Rohrzuckers zu sein.

In den Weingegenden Frankreichs, wo Tausende von Hectolitern Wein zur Branntweinfabrikation der Destillation unterworfen werden, dürften die Rückstände derselben ein reiches Material zur Untersuchung der nicht flüchtigen Gährungsproducte und eine Quelle interessanter Entdeckungen darbieten, und wenn nach Pasteur auf 1 Liter Alkohol über 50 Grm. Glycerin in der Gährung gebildet werden, so liefs sich vielleicht aus diesen Rückständen Glycerin nicht ohne Vortheil darstellen.

Die neueren Untersuchungen über die Ursachen der Gährung und Fäulnifs bewegen sich im Wesentlichen in dem Kreise der Ideen von Turpin, Cagniard-Latour, Mitscherlich und Anderen, welche vor 30 Jahren den Geist vieler Physiologen beherrschten und die vor 10 Jahren von Pasteur wieder erweckt worden sind.

Als Resultat seiner mikroscopischen Untersuchungen der Biergährung und Essigbildung sagt Turpin: „Unter Gährung mufs man ein Zusammenwirken von Wasser und lebenden Körpern verstehen, die sich nähren und entwickeln durch Aufnahme eines Bestandtheils des Zuckers, indem sie daraus Alkohol oder Essigsäure abscheiden; eine rein physiologische Wirkung, welche anfängt und endigt mit der Existenz von Infusionspflänzchen oder Thierchen, deren Leben erst mit der totalen Erschöpfung der zuckerhaltigen nährenden Materie aufhört.“ (S. Ann. Chem. Pharm. Bd. XXIX, S. 100. 1839.)

Niemand wird im Stande sein, einen Unterschied in der Grundansicht von Turpin und der von Pasteur aufzufinden.

Indem Pasteur die Forschungen der Mikroscopiker im Gebiete der Gährungs- und Fäulnifsprocesse auf den alten ziellosen Pfad wieder lenkte, ist man dahin gekommen, das Allgemeine, das ist die Erscheinungen, die allen diesen Vorgängen gemein sind, gar nicht mehr zu sehen und ganz aufser Acht zu lassen; die Arbeiten haben sich in die Aufsuchung von lauter Einzelnheiten zersplittert; man ist dahin gelangt, in einem jeden dieser zahllosen Processe eine besondere Ursache aufzusuchen, und für die meisten derselben hat man in der That für jeden eine besondere Pilzspecies oder auch ein Thier aufgefunden, ebenso für manche Krankheiten, für Cholera etc., und der Höhepunkt, den wir glücklich erreicht haben, ist der, dafs wir gar nicht mehr begreifen, wie diesen Feinden gegenüber die organische Welt noch fortbesteht. Wenn wir die Forscher mit dem Mikroscop fragen, was denn das Milchsäure-, Buttersäure- u. s. w. Ferment eigentlich ist, so empfangen wir als Antwort den Namen einer Pilzspecies!

Es wird wohl Niemand den Nutzen mikroscopischer Beobachtungen bestreiten wollen, aber man sollte doch endlich zur Einsicht kommen, dafs man „Ursachen“, auch mit Mikroscopen, nicht sehen kann; Beobachtungen dieser Art sind ganz geeignet, gewisse Dinge zu begrenzen, welche in einem Vorgange betheiligt sind, und die Forschung auf den Antheil zu lenken, den sie daran nehmen; wenn man aber meint, mit dem aufgefundenen, an sich nicht weiter bekannten Ding die Sache abgethan zu haben, so beweist man eben, dafs man den Werth der physiologischen Thatsachen verkennt.

Alle Fäulnifsfermente erzeugen, wenn sie sich selbst überlassen sind, aus ihren eigenen Elementen Buttersäure, und bringen in anderen Materien, die sich dazu eignen, Buttersäuregährung hervor, ganz so wie die Hefe, sich selbst überlassen, Alkohol erzeugt und in Zucker gebracht Alkoholgährung hervorbringt; und wenn die Hefe unter gewissen Umständen Milchsäuregährung anstatt Alkoholgährung hervorruft, so kann man mit vieler Wahrscheinlichkeit schliefsen, dafs sich in ihrer Substanz selbst Milchsäure und nicht Alkohol bildet. Das Salicin, ein Glucosid, spaltet sich mit Emulsin in Saligenin und Zucker, mit Hefe hingegen bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk in Saligenin und Milchsäure. Es sind diefs, wie ich glaube, Fingerzeige, die uns hoffen lassen, durch richtig angestellte Versuche dem Grunde dieser Spaltungen etwas näher zu kommen.

Die Erzeugung der Bernsteinsäure und des Glycerins scheint auf eine Gährung zu deuten, welche neben der Alkoholgährung vor sich geht; sie ist offenbar analog dem Gährungsprocesse, in welchem aus Zucker Milchsäure und aus dieser Mannit und unter Umständen Buttersäure gebildet wird. Der Nachweis einer kleinen Wasserstoffgasmenge in der sich entwickelnden Kohlensäure könnte zur näheren Erklärung führen. Mannit und Glycerin unterscheiden sich nur im Wasserstoffgehalte.

Ich habe die Erscheinungen der Gährung und Fäulnifs von einem ganz anderen Standpunkte aus angesehen und ihre Ermittelung als die Brücke betrachtet, die uns zu einer genaueren Kenntnifs der Vorgänge im thierischen und pflanzlichen Organismus zu führen verspricht; ich sagte (Ann. Chem. Pharm. LXII, 263). „Wem könnte heutzutage die Bedeutung dieser Thatsachen für die Auffassung und Erklärung vieler vitalen Vorgänge verborgen geblieben sein? Wenn ein Wechsel des Ortes und der Lagerung der Elementartheilchen

thierischer Stoffe aufserhalb des Körpers einen ganz bestimmten Einflufs auszuüben vermag auf eine Menge organischer Substanzen, die damit in Berührung kommen, wenn diese dadurch zersetzt und aus ihren Elementen neue Verbindungen gebildet werden, und man in Betracht zieht, dafs zu den letzteren, nämlich zu den der Gährung fähigen, alle Stoffe gehören, welche Bestandtheile der Nahrung des Menschen und der Thiere ausmachen; wer könnte daran zweifeln, dafs diese Ursache in dem Lebensprocefs eine der wichtigsten Rollen übernimmt, dafs sie an den Veränderungen, welche die Nahrungsmittel erleiden, wenn sie zu Fett, zu Blut oder zu Bestandtheilen der Organe werden, einen mächtigen Antheil hat! Wir wissen ja, dafs in allen Theilen des lebendigen Thierkörpers in jedem Zeitmomente ein Wechsel vor sich geht, dafs belebte Körpertheilchen austreten, dafs ihre Bestandtheile Fibrin, Albumin oder Leimsubstanz, oder wie sie sonst heifsen mögen, sich zu neuen Verbindungen ordnen, dafs ihre Elemente zu neuen Producten zusammentreten, und wir müssen unseren Erfahrungen gemäfs voraussetzen, dafs durch diese Thätigkeit selbst, an allen Punkten, wo sie stattfindet, je nach ihrer Richtung und Stärke, in allen Bestandtheilen des Blutes oder der Nahrung, die damit in Berührung kommen, eine parallel laufende Aenderung in ihrer Beschaffenheit und Zusammensetzung bewirkt wird, dafs mithin der Stoffwechsel selbst eine Hauptursache der Veränderungen, welche die Nahrungsmittel erleiden, und eine Bedingung des Ernährungsprocesses ist, dafs mit jeder durch eine Krankheitsursache bewirkten Aenderung in dem Umsetzungsprocefs eines Organes oder einer Drüse, oder eines Bestandtheils derselben, die Wirkung dieses Organes auf das zugeführte Blut oder auf die Beschaffenheit des Secretes sich gleichfalls ändert, dafs die Wirkung einer Menge von Arzneimitteln auf dem Antheil beruht, den sie an dem Stoffwechsel nehmen,

dafs sie hauptsächlich dadurch, indem sie die Richtung und Stärke der in dem Organe vorgehenden Thätigkeit ändern, sie beschleunigen, verlangsamen oder aufhalten, einen Einflufs auf die Qualität des Blutes oder der Nahrung ausüben?"

(Fortsetzung im nächsten Hefte.)

Beitrag zur Kenntnifs der Opiumbasen;

von *O. Hesse.*

Wenn man einen wässerigen Opiumauszug mit Soda oder Kalk im Ueberschufs fällt, so bleibt, wie ich in diesen Annalen CXL, 148 anführte, eine Substanz in Lösung, welche sich an Aether und von da an verdünnte Schwefelsäure überführen läfst, und wodurch letztere in gleicher Weise roth gefärbt wird, wie durch Rhoeadin. Diese Färbung wurde zuerst von Merck wahrgenommen, ohne dafs es ihm gelungen wäre, die wirksame Substanz zu isoliren; denn das *Porphyroxin*, welches Merck für den rothfärbenden Opiumstoff ausgiebt, ist nur ein Gemenge von mehreren Basen, worunter auch etwas *Mekonidin* ist, wie ich die in Rede stehende Substanz nenne. Von der heterogenen Beschaffenheit des Porphyroxins kann man sich sehr leicht überzeugen, wenn man es demselben Gang der Analyse unterwirft, wie ich es mit dem ätherischen Auszug der basischen Opiumlösung gethan habe.

Mekonidin.

Das Mekonidin geht beim Schütteln der basischen Opiumlösung mit Aether an denselben über und kann demselben sammt anderen Substanzen mittelst einer verdünnten Säure

entzogen werden. Ich habe im vorliegenden Falle zum Ausschütteln des Aethers Essigsäure verwendet, weil dieselbe keinen merklichen Einflufs auf das Mekonidin ausübt. Nach Beseitigung des Aethers wurde die saure Lösung in einem dünnen Strahle in mäfsig verdünnte Kali- (oder Natron)lauge eingetragen, so jedoch, dafs die Lauge stets im Ueberschufs war und durch Umrühren derselben ein Zusammenballen des sich ausscheidenden harzigen Niederschlags vermieden wurde. Wenn diese Operation recht vorsichtig ausgeführt wird, so befindet sich nach dem Eintragen der sauren Lösung alles Mekonidin in der Lauge gelöst, im anderen Falle jedoch zum Theil im Niederschlag. Dieser letztere Fall tritt dann ein, wenn man zu viel Acetatlösung auf einmal in die Lauge giefst oder letztere nicht gehörig bewegt, so dafs sich Harzklumpen bilden können. Ueberhaupt ist dann die Operation als gelungen zu betrachten, wenn der Niederschlag gleich nach dem Eintragen der sauren Lösung flockig wurde. Nach 24 Stunden trennt man den Niederschlag N, übersättigt das Filtrat mit Salzsäure und fällt es *sogleich* mit Ammoniak, wodurch ein flockiger Niederschlag von Mekonidin und anderen Basen entsteht. Man kann auch denselben Zweck in der Weise erreichen, dafs man die zur Neutralisation des Alkali's nöthige Menge Salmiak zur Lösung bringt; allein die grofse Menge frei werdenden Ammoniaks erschwert im hohen Grade die folgende Operation.

Die so zubereitete basische Lösung wird nun, ohne das Abgeschiedene erst abzufiltriren, mit Chloroform und dieses mit Essigsäure behandelt. Nach Entfernung des Chloroforms wird die saure Lösung genau mit Ammoniak neutralisirt, wobei ein röthlicher, harziger, bald krystallinisch werdender Niederschlag entsteht, welcher das *Lanthopin* enthält. Nach 24 Stunden wird die gelbliche Lösung abgegossen resp. abfiltrirt und in das möglichst geringste Mafs Kalilauge einge-

tragen. Dabei hat man zu berücksichtigen, dafs sich in der Lösung essigsaures Ammoniak befindet und deshalb nur das Ammoniak zur Wirkung kommen kann, während doch eine Kalilösung erzielt werden soll. Um diese Klippe zu umgehen thut man wohl, sich die vordem zugesetzte Menge Ammoniak zu notiren und danach die Menge Kalilauge zu berechnen, die allein zur Zersetzung des Ammoniaksalzes nöthig ist und um welche man mehr von der Lauge zu nehmen hat.

Die erhaltene kalische Lösung ist durch ausgeschiedenes Codeïn trüb. Wird diese Lösung dreimal nach einander mit Aether ausgeschüttelt, so wird das Codeïn vollständig beseitigt, da es bei weitem schneller an Aether übergeht als die übrigen vier Basen, das Mekonidin, Codamin, Laudanin und die Base x. Diese letzteren Basen erhält man erst dann in dem Aether, wenn sie durch Salmiak frei gemacht werden.

Verdunstet man die ätherische Lösung dieser vier Basen in einem hohen und engen Gefäfse recht langsam, so wird als erste Krystallisation das *Laudanin* erhalten, während die übrigen drei Basen in der Mutterlauge bleiben, welche beim weiteren Verdunsten einen amorphen Rückstand giebt, in dem selten Spuren von Krystallisation zu entdecken sind. Wascht man aber diese Mutterlauge, nachdem sie noch mit etwas Aether verdünnt worden ist, mit einer Auflösung von Natronbicarbonat in Wasser, so scheiden sich bei der weiteren spontanen Verdunstung des Aethers sehr bald Krystalle von *Codamin* ab. Sobald eine Zunahme der Krystalle nicht mehr bemerkt werden kann, giefst man die Mutterlauge ab, führt die Basen derselben an verdünnte Essigsäure über und sättigt diese saure Lösung mit Kochsalz, wodurch das salzsaure Mekonidin gefällt wird, während die Salze der Base x vorzugsweise in Lösung bleiben. Löst man den harzigen Niederschlag wieder in kaltem Wasser unter Zusatz von etwas Essigsäure auf und fällt man nochmals das

Mekonidinchlorhydrat mit Kochsalz, so enthält dasselbe jetzt nur noch Spuren von x-Chlorhydrat, welche man durch Wiederholen dieser Operation vollständig beseitigen kann. Endlich wird das reine Salz in wenig kaltem Wasser gelöst, diese Lösung mit einem Ueberschufs von Natronbicarbonat vermischt, mit Aether ausgeschüttelt und der letztere durch etwas gereinigte Thierkohle filtrirt. Beim freiwilligen Verdunsten der farblosen ätherischen Lösung bleibt schliefslich die Base als ein gelblicher Firnifs zurück, welcher sich bei 90° sehr leicht austrocknen läfst.

Das Mekonidin wird auf diese Weise als eine bräunlichgelbe, durchsichtige, amorphe Masse erhalten, welche bei der Berührung in unzählige kleine Blättchen zerspringt und beim Zerreiben ein gelbliches Pulver liefert. Es schmilzt bei 58° C., sublimirt nicht und verbrennt bei höherer Temperatur bei Luftzutritt vollständig. Alkohol, Aether, Benzin, Chloroform und Aceton lösen es sehr leicht. Die alkoholische Lösung bläut rothes Lackmuspapier und neutralisirt Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure. Das Mekonidin selbst ist geschmacklos; dagegen besitzen seine Auflösungen in verdünnten Säuren einen äufserst bitteren Geschmack.

Kalilauge erzeugt in der wässerigen Acetatlösung zunächst einen weifsen flockigen Niederschlag, welcher sich in dem Mafse, als ein Ueberschufs des Fällungsmittels angewendet wird, wieder löst. Einer solchen kalischen Lösung läfst sich das Mekonidin weder durch Aether noch durch Chloroform oder andere Extractionsmittel erheblich entziehen; bringt man aber Salmiak hinzu, so wird die Base frei und kann dann extrahirt werden. Säuren erzeugen in der kalischen Lösung vorerst einen flockigen Niederschlag, der sich bei weiterem Zusatz von Säure wieder löst. Natronlauge verhält sich zur organischen Base genau so wie Kalilauge. Ammoniak fällt das Mekonidin aus seinen Salzlösungen; wendet

man aber einen grofsen Ueberschufs von ersterem an, so wird das Mekonidin ebenfalls gelöst, doch läfst es sich der Lösung durch Aether oder Chloroform leicht entziehen. Kalk schlägt ebenfalls die Base nieder, welche sich etwas im Fällungsmittel löst und demselben mit Aether entzogen werden kann. Natron- und Kalibicarbonat fällen das Mekonidin; dasselbe läfst sich indefs nur dann vollständig an Aether überführen, wenn ein grofser Ueberschufs von Bicarbonat genommen wurde.

Das Mekonidin zersetzt sich leicht in Berührung mit starken Säuren, namentlich wenn gleichzeitig Erwärmung statthat. Läfst man z. B. eine Auflösung der Base in verdünnter Schwefelsäure nur einige Minuten lang stehen, so erscheint dann die Anfangs farblose Lösung schon rosa gefärbt, bis sie nach wenigen Stunden purpurroth ist. Diesen Farbenwechsel erreicht man sogleich beim Kochen der Lösung. Von allen Säurelösungen der Base hält sich die essigsaure am Besten und sogar bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Wochen lang unverändert; aber kocht man dieselbe, so findet gleichfalls, wenn auch nur partiell, Zersetzung statt. In allen Fällen wird die Zersetzung durch einen Ueberschufs von Säure bedingt, der selbst gering sein kann, wie bei Anwendung von Schwefelsäure. Ammoniak erzeugt in der purpurrothen Lösung einen schmutzig-weifsen, sehr veränderlichen Niederschlag. Thierkohle nimmt die veränderte Substanz sehr leicht aus der neutralisirten Lösung auf, und dann enthält die Lösung keine organische Base mehr.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Mekonidin mit olivengrüner Farbe, während concentrirte Salpetersäure durch die Base orangeroth gefärbt wird.

Aus diesen Thatsachen ergiebt sich also, dafs das Mekonidin in wenigen Punkten nur mit dem Rhoeadin übereinstimmt und daher nicht so leicht damit verwechselt werden

kann. Die Kalilauge dürfte unbedingt als das beste Unterscheidungsmittel beider Basen anzusehen sein, da sie in Rhoeadinsalzlösungen einen bleibenden krystallinischen Niederschlag erzeugt, während sie in Mekonidinsalzlösungen einen im Ueberschufs der Lauge leicht löslichen amorphen Niederschlag entstehen läfst. Ein weiterer Unterschied ist endlich die elementare Zusammensetzung beider Basen, indem jene vom Rhoeadin der Formel $C_{21}H_{21}NO_6$, diese der Formel $C_{21}H_{23}NO_4$ entspricht. Es gaben nämlich von bei 90° getrocknetem Mekonidin :

I. 0,2355 Grm. 0,6155 CO_2 und 0,1415 H_2O.
0,475 Grm. 0,019595 N.

II. 0,2307 Grm. 0,604 CO_2 und 0,137 H_2O.

	$C_{21}H_{23}NO_4$		Versuch I.	Versuch II.
C_{21}	252	71,38	71,28	71,40
H_{23}	23	6,52	6,67	6,59
N	14	3,96	4,12	—
O_4	64	19,14	—	—
	358	100,00.		

Die Salze des Mekonidins sind, wie angeführt wurde, sehr unbeständig, namentlich die mit Mineralsäuren. Vermischt man die essigsaure Lösung mit NaCl oder KJ, so wird das salzsaure resp. jodwasserstoffsaure Mekonidin als eine farblose amorphe Masse abgeschieden, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol löst. Die wässerige Lösung des salzsauren Mekonidins giebt mit

Goldchlorid einen schmutzig-gelben amorphen Niederschlag,

Quecksilberchlorid einen weifsen amorphen Niederschlag und zwar in reichlicher Menge, welcher sich unter dem Einflusse von HCl bald rosa färbt,

Platinchlorid einen gelben amorphen Niederschlag, der sich ebenfalls bald röthlich färbt. Von dem bei 100° ge-

trockneten Platinsalz wurde der Metallgehalt mit folgendem Resultat ermittelt :

I. 0,221 Grm. Substanz gaben 0,0395 Pt.

II. 0,1895 Grm. Substanz gaben 0,0340 Pt.

III. 0,1295 Grm. Substanz gaben 0,0230 Pt.

		Versuch		
	$C_{21}H_{23}NO_4$, HCl + $PtCl_2$	I.	II.	III.
Pt	17,65 pC.	17,87	17,94	17,76.

Laudanin.

Diese Base scheidet sich bei der Verdunstung der ätherischen Mekonidinlösung zuerst ab und läfst sich in Folge ihrer günstigen Löslichkeitsverhältnisse sehr leicht rein darstellen. Nachdem man die Krystalle noch mit etwas Aether abgewaschen hat, ist es nämlich nur nöthig, die Krystalle in heifsem verdünntem Alkohol zu lösen, worauf sich die Base beim Erkalten der Lösung in kleinen, bis zu zwei Millimeter langen, sternförmig gruppirten Prismen abscheidet. Diese Prismen sind farblos, sechsseitig und an beiden Enden durch Domen begrenzt.

Das Laudanin löst sich leicht in Benzin und Chloroform, sowie in kochendem Alkohol, dagegen schwer in kaltem Alkohol und namentlich in Aether, wovon bei gewöhnlicher Temperatur 540 Theile erforderlich sind, um einen Theil Laudanin zu lösen. Allein wir begegnen auch hier wie bei Morphin, Cinchonin und anderen Basen der Eigenthümlichkeit, dafs es sich im amorphen Zustand, also frisch gefällt, bei Weitem leichter in Aether löst als in krystallinischer Form; nach kurzer Zeit indefs scheidet sich das Mehr der gelösten Base in Krystallen ab.

Kali und Ammoniak fällen die Base aus ihren Salzlösungen in weifsen amorphen Flocken, welche bald krystallinisch werden und sich im Ueberschufs des Fällungs-

mittels wieder lösen. Aus der ammoniakalischen Lösung läfst sich die Base leicht durch Chloroform extrahiren, nicht aber aus der kalischen Lösung.

Das Laudanin, für sich geschmacklos, bildet mit Säuren ziemlich bitter schmeckende Verbindungen. Mit Eisenchlorid färbt es sich smaragdgrün und löst sich schliefslich darin mit gleicher Farbe.

Concentrirte Salpetersäure löst die Base mit orangerother, concentrirte Schwefelsäure mit rosenrother Farbe. Besonders bemerkenswerth ist das Verhalten der letzteren Lösung in der Wärme, indem sie sich hierbei dunkelviolet färbt.

Das Laudanin schmilzt bei 165° C. und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Es ist nicht fähig zu sublimiren, sondern zieht sich bei ziemlich hoher Temperatur in öligen Streifen an den Wandungen des Gefäfses, in welchem die Erhitzung stattfindet, empor. Es enthält kein Krystallwasser. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz gab folgendes Resultat :

0,214 Grm. Substanz gaben 0,5745 $ƟƟ_2$ und 0,148 $H_2Ɵ$.

0,2225 Grm. Substanz gaben 0,009756 N.

Hieraus ergiebt sich die Formel $Ɵ_{20}H_{25}NƟ_8$, welche

	verlangt		gefunden
$Ɵ_{20}$	240	73,39	73,21
H_{25}	25	7,64	7,68
N	14	4,28	4,38
$Ɵ_8$	48	14,69	—
	327	100,00.	

Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch, neutralisirt dem entsprechend die Säuren vollständig und bildet damit Salze, die meist recht gut krystallisiren.

Salzsaures Laudanin wird in zarten farblosen Prismen erhalten, die sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Kochsalzlösung auflösen.

Chlorplatinsaures Laudanin wird auf Zusatz von Platinsolution zur wässerigen Lösung des salzsauren Laudanins als ein gelber amorpher Niederschlag erhalten, der sich in Wasser, namentlich bei Siedehitze desselben, erheblich löst.

0,266 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 100° C. 0,0095 H_2O ab und beim Verbrennen 0,048 Pt.

	$C_{20}H_{25}NO_3$, HCl + $PtCl_2$ + H_2O	Versuch
Pt	17,90 pC.	18,04
H_2O	3,26 pC.	3,57.

Salzsaures Laudanin-Quecksilberchlorid wird in analoger Weise wie vorstehendes Salz erhalten und ist ein weifser Niederschlag, welcher sich in kochendem Wasser etwas löst und sich beim Erkalten der Lösung in kugeligen Krystallaggregaten abscheidet.

Jodwasserstoffsaures Laudanin bildet weifse Krystallaggregate, die perlschnurartig an einander gereiht sind und sich in kochendem Wasser sehr leicht lösen.

Jodwasserstoffsaures Laudanin-Quecksilberjodid wird als ein weifser amorpher Niederschlag erhalten, welcher in kochendem Wasser schmilzt und sich schliefslich löst. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Salz in Krystallen ab. Alkohol löst es sehr leicht.

Rhodanwasserstoffsaures Laudanin bildet weifse Krystallwarzen, die sich in kochendem Wasser ziemlich leicht lösen.

Schwefelsaures Laudanin läfst sich in hübschen Nadeln erhalten, welche concentrisch gruppirt sind und sich in Wasser leichter lösen als das Chlorhydrat.

Oxalsaures Laudanin, ein in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliches Salz, krystallisirt in zarten, concentrisch gruppirten farblosen Nadeln.

Codamin.

Diese Base wird, wie oben erwähnt, als zweite Krystallisation aus der ätherischen Mekonidinlösung erhalten. Um das anhaftende Mekonidin zu beseitigen löst man die Krystalle in verdünnter Schwefelsäure, erhitzt die Lösung zum Kochen und behandelt sie mit Thierkohle. Aus der entfärbten Lösung führt man das Codamin nach Zusatz von NH_3 an Aether über und reinigt es durch wiederholtes Umkrystallisiren aus demselben. Es wird in grofsen farblosen sechsseitigen Prismen erhalten, die meist durch Domen begrenzt sind. Alkohol löst es sehr leicht und scheidet es nach einiger Zeit in hübschen Krystallen ab. Auch Aether nimmt es leicht auf und scheidet es beim Verdunsten in Krystallen ab. Kochendes Wasser löst es erheblich, besonders leicht aber Chloroform und Benzin. Alle diese Lösungen reagiren basisch.

Das Codamin ist eine starke Pflanzenbase. Es neutralisirt die Säuren und bildet damit Salze, welche durchgehends amorph zu sein scheinen. Diese Verbindungen schmecken bitter, während die freie Base geschmacklos ist.

Bei 121° C. schmilzt das Codamin und erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen spröden Masse. Bei hoher Temperatur giebt es unter Zersetzung ein aus hübschen Krystallen bestehendes Sublimat.

Characteristisch für die Base ist ihr Verhalten zu concentrirter Salpetersäure und zu concentrirter Schwefelsäure. Mit der ersteren Säure giebt sie nämlich eine dunkelgrüne Lösung, welche nach kurzer Zeit heller wird, mit der letzteren dagegen eine Lösung, deren Farbe der einer Kupfervitriollösung gleich kommt. Wird die letztere Codaminlösung erwärmt, so färbt sie sich erst grün und schliefslich dunkelviolet.

Verdünnte Schwefelsäure giebt selbst beim Kochen keine Farbenreaction, doch wird die Base allmälig in ihre amorphe Modification übergeführt.

Ammoniak und Kalilauge erzeugen in den Codaminsalzlösungen einen weifsen flockigen Niederschlag, der sich zu einer harzigen Masse zusammenzieht und sich im Ueberschufs des Fällungsmittels, namentlich in Kalilauge, leicht löst. Durch Natronbicarbonat wird es in weifsen Flocken gefällt, welche sich bald zu einer harzigen Masse zusammenziehen.

Das Codamin enthält kein Krystallwasser. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{19}H_{23}NO_3$, denn es gaben

0,205 Grm. bei 100° getrockneter Substanz 0,547 CO_2 und 0,1345 H_2O.

0,2475 Grm. 0,010763 N.

	Berechnet		Gefunden
C_{19}	228	72,84	72,77
H_{23}	23	7,34	7,29
N	14	4,47	4,35
O_3	48	15,35	—
	313	100,00.	

Diese Formel findet ihre Bestätigung durch die Bestimmung des Metallgehaltes in dem Platinsalze, das erhalten wurde, indem man die salzsaure Lösung der Base mit Platinlösung fällte. Der erhaltene gelbe amorphe Niederschlag löst sich schwer in Wasser und Salzsäure.

0,151 Grm. bei 110° getrockneter Substanz gaben 0,0285 Pt. Die Formel $C_{19}H_{23}NO_3$, HCl + $PtCl_2$ verlangt 19,02 pC. Pt, während 18,87 pC. gefunden wurden.

Lanthopin.

Die Gewinnung des Lanthopins gründet sich auf sein Verhalten zu Essigsäure, indem diese Base genannte Säure nicht neutralisirt, während das Mekonidin, Codamin, Laudanin,

Codeïn und die Base x damit neutrale Lösungen geben. Wird daher die essigsaure Lösung genau mit Ammoniak neutralisirt, so fällt das Lanthopin, wie S. 48 angeführt wurde, gemengt mit einem rothen Harz aus, von welchem es leicht durch Aufkochen mit Alkohol befreit werden kann, wobei das Lanthopin als weiſses krystallinisches Pulver zurückbleibt. Um das Lanthopin weiter zu reinigen, löst man es in verdünnter Salzsäure, behandelt die Lösung mit Thierkohle und fällt das Lanthopinchlorhydrat durch Kochsalz, wodurch es in zarten farblosen Prismen erhalten wird. Das gesammelte Chlorhydrat wird wieder in heiſsem Wasser gelöst, die Base mit Ammoniak gefällt und dieselbe durch Umkrystallisiren aus Chloroform schlieſslich rein erhalten.

Das Lanthopin bildet in der Regel ein weiſses, aus mikroscopischen Prismen bestehendes Pulver; doch kann man es auch in bis 1 Cm. langen Prismen erhalten, die federfahnenartig an einander gelagert sind, wenn man die kochend heiſse salzsaure Lösung nach dem Vermischen mit $^1/_3$ Volumen Alkohol mit Ammoniak fällt. Das Lanthopin löst sich kaum in Alkohol; wird es mit kochendem Alkohol behandelt, so nimmt derselbe äuſserst geringe Mengen der Base auf und scheidet sie beim Erkalten fast vollständig wieder ab. Auch Aether und Benzin lösen es äuſserst schwer, dagegen ziemlich leicht das Chloroform, aus welchem es sich beim Verdunsten desselben in kleinen weiſsen Prismen abscheidet.

Es besitzt keinen Geschmack, auch vermag es nicht die Farbe von geröthetem Lackmuspapier zu verändern. Essigsäure löst zwar das Lanthopin, aber so schwer, daſs ein erheblicher Ueberschuſs von Säure erforderlich ist, um eine gewisse Menge der Base in Lösung zu bringen. Setzt man zu dieser Lösung Ammoniak, so wird bald der Punkt erreicht, wo alles Lanthopin gefällt ist, während sich noch

freie Essigsäure in erheblicher Menge vorfindet. Auch Salzsäure wird nicht vollständig von der Base neutralisirt.

Kalilauge und Kalkmilch schlagen die Base aus ihren Salzlösungen nieder, welche sich im Ueberschufs der Fällungsmittel wieder löst. Salmiak bewirkt in diesen basischen Lösungen die Abscheidung des Lanthopins, welches also in dieser Beziehung dem Morphin und Pseudomorphin gleicht, allein nicht leicht mit den letzteren Basen verwechselt werden kann, weil es mit Eisenchlorid keine blaue Lösung giebt. Chloroform nimmt das Lanthopin nur aus der Kalklösung auf, dagegen nicht aus der kalischen Lösung. Setzt man aber zur letzteren Lösung Salmiak hinzu, so wird die organische Base frei und läfst sich dann leicht an Chloroform überführen.

Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Lanthopin in ein dunkelrothes Harz, welches sich allmälig mit orangerother Farbe in der Säure löst. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit schwach violetter Farbe; beim Erhitzen färbt sich diese Lösung dunkelbraun.

Das Lanthopin enthält kein Krystallwasser. Beim Erhitzen ändert es seine Farbe erst gegen 190°, es wird braun und, wenn längere Zeit dieser Temperatur ausgesetzt, ganz zersetzt. Steigert man die Temperatur sehr rasch, so kann man bei etwa 200° ein Schmelzen der Substanz bemerken. An der Luft bei sehr hoher Temperatur erhitzt liefert es eine schwer verbrennliche Kohle.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Lanthopins führte zu folgenden Resultaten :

I. 0,3735 Grm. gaben 0,01357 N.
0,4300 Grm. gaben 1,143 CO_2 und 0,257 H_2O.
II. 0,2042 Grm. gaben 0,544 CO_2 und 0,123 H_2O.
III. 0,2020 Grm. gaben 0,537 CO_2 und 0,123 H_2O.

Daraus ergiebt sich der einfachste Ausdruck zu $C_{23}H_{25}NO_4$.

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_{23}	276	72,82	72,49	72,65	72,50
H_{25}	25	6,59	6,64	6,69	6,76
N	14	3,69	3,63	—	—
O_4	64	16,90	—	—	—
	379	100,00.			

Das Lanthopin geht mit Säuren Verbindungen ein, welche zum Theil recht gut krystallisiren und namentlich die Eigenschaft besitzen, sich gallertförmig aus ihren Lösungen abzuscheiden.

Salzsaures Lanthopin wird durch Auflösen der Base in einem kleinen Ueberschufs verdünnter Salzsäure erhalten. Es bildet äufserst dünne, dem Narceïn ähnliche Krystalle, welche in Masse gallertartig erscheinen. Beim Trocknen schrumpft das bitter schmeckende Salz aufserordentlich zusammen und bildet schliefslich hornartige feste Massen, die, wenn sie in kaltes Wasser gebracht werden, erst gallertartig aufquellen und sich endlich lösen. Kochendes Wasser löst das Salz leicht; doch findet dabei eine geringe Zersetzung statt, in Folge dessen sich nach einiger Zeit etwas Lanthopin abscheidet.

Das salzsaure Lanthopin enthält Krystallwasser, das es leicht bei 100° verliert.

I. 0,463 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 100° C. 0,0945 H_2O, ferner 0,1325 AgCl.

II. 0,315 Grm. gaben 0,0905 AgCl.

III. 0,2175 Grm. gaben 0,0602 AgCl.

	$C_{23}H_{25}NO_4$, HCl + $6H_2O$	Versuch I.	II.	III.
Cl	6,78 pC.	7,07	7,10	6,85
$6H_2O$	20,63 pC.	20,26	—	—

Chlorplatinsaures Lanthopin wird auf Zusatz von Platinsolution zur Lanthopinsalzlösung als ein citrongelbes kry-

stallinisches Pulver erhalten, welches sich in Wasser, Alkohol und Salzsäure nicht löst.

0,1815 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 100° C. 0,0065 H_2O, ferner beim Verbrennen 0,0295 Pt, entsprechend der Formel $C_{23}H_{25}NO_4$, HCl + $PtCl_2$ + H_2O.

	Berechnet	Gefunden
Pt	16,36	16,25
H_2O	2,98	3,58.

Jodwasserstoffsaures Lanthopin wird aus der oxalsauren Lösung der Base auf Zusatz von Jodkaliumsolution als eine gelatinöse Masse erhalten. Es löst sich leicht in kochendem Wasser, aber beim Erkalten scheidet sich das Salz wieder als Gallerte ab.

Jodwasserstoffsaures Lanthopin-Quecksilberjodid ist ein weifser amorpher Niederschlag, der in heifsem Wasser Anfangs schmilzt und sich endlich löst. Auch von Weingeist wird dieses Salz leicht aufgenommen.

Schwefelsaures Lanthopin erhält man in äufserst dünnen Krystallnadeln, welche grofse Aehnlichkeit mit Narceïn haben.

Thebaïn.

Diese von Thiboumery entdeckte und von Anderson*) genauer untersuchte Pflanzenbase ist in dem S. 48 mit N bezeichneten Niederschlag enthalten. Um es daraus abzuscheiden, löst man diesen Niederschlag in der nöthigen Menge verdünnter Essigsäure, filtrirt die Lösung durch Thierkohle, um Unreinigkeiten, welche aus der Kalilauge herrühren, und wohl auch etwas färbende Materie zu beseitigen, und trägt in diese Lösung pulverisirte Weinsäure. Wird die Lösung umgerührt, so scheidet sich bald das Thebaïnbitartrat in Krystallen ab, das man nach 24 Stunden auf Leinen sammelt, von der Mutterlauge abprefst und durch Umkrystalli-

*) Diese Annalen LXXXVI, 184.

siren aus wenig kochendem Wasser reinigt. Endlich scheidet man die Base mittelst Ammoniak ab, die man durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol vollständig rein erhält.

Das auf diese einfache Weise gewonnene Thebaïn unterscheidet sich in vieler Beziehung von dem Thebaïn, was man bis jetzt unter diesem Namen verstand, so dafs hinlänglich Grund zu einer neuen Untersuchung der Base vorhanden war.

Das Thebaïn krystallisirt in schönen farblosen, der Benzoësäure ähnlichen Krystallblättern, wenn es sich aus verdünntem heifsem Alkohol abscheidet, während es aus starkem Weingeist nicht selten in soliden Prismen erhalten wird. Es besitzt keinen Geschmack; der styptische Geschmack, den man bis jetzt am Thebaïn bemerkt hat, dürfte nur durch eine Verunreinigung der Base veranlafst worden sein.

Bei 193° C. schmilzt es und krystallisirt beim Erkalten. Es ist nicht sublimirbar.

Kalilauge, Ammoniak und Kalk schlagen es aus seinen Salzlösungen in weifsen, bald krystallinisch werdenden amorphen Flocken nieder, welche sich in Ammoniak und Kalkmilch etwas lösen. Natronbicarbonat giebt in der Salzlösung einen weifsen, aus kleinen Prismen bestehenden Niederschlag.

Es löst sich leicht in Alkohol, Benzin und Chloroform und ist fast unlöslich in kaltem Wasser. Von Aether bedarf 1 Theil Thebaïn bei 10° C. 140 Theile zur Lösung.

Das Thebaïn ist zwar eine starke Base, insofern seine alkoholische Lösung rothes Lackmuspapier bläut und Schwefelsäure neutralisirt, aber gleichwohl in hohem Grade veränderlich. Läfst man beispielsweise das Chlorhydrat in wässeriger, mit HCl versetzter Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nur 24 Stunden lang stehen, so kann man sicher sein, dafs alsdann der gröfste Theil, wenn nicht die ganze Menge,

von Thebaïn zersetzt ist. Schon aus der gelben Farbe, welche die ursprünglich farblose Lösung angenommen hat, ist ersichtlich, dafs eine Veränderung der Substanz vorgegangen sein mufs.

Concentrirte Salpetersäure zersetzt das Thebaïn sofort, eben so concentrirte Schwefelsäure, welch' letztere es mit tief rother Farbe löst. Verdünnt man die letztere Lösung mit Wasser und fügt man Ammoniak hinzu, so wird ein amorpher Niederschlag erhalten, der nach einander verschiedene Farben (blau, grün, roth, braun) annimmt. Wurde dagegen zur Lösung der Base verdünnte Schwefelsäure genommen, so werden, wenn die Säure im Ueberschufs ist, zwei Zersetzungsproducte, das Thebenin- und Theboïcinsulfat, erhalten, die mit concentrirter Schwefelsäure nicht mehr die rothe Färbung geben.

Das Thebaïn erleidet bis auf 100° erhitzt keinen Verlust, es enthält kein Krystallwasser.

Für die lufttrockene Substanz wurden von 0,2395 Grm. 0,643 CO_2 und 0,146 H_2O erhalten, übereinstimmend mit der von Anderson aufgestellten Formel $C_{19}H_{21}NO_3$, welche

	verlangt		gefunden
C_{19}	228	73,31	73,22
H_{21}	21	6,75	6,77
N	14	4,50	—
O_3	48	15,44	—
	311	100,00.	

Salze des Thebaïns. Anderson giebt an, dafs sich das Thebaïn rasch in Säuren löse und damit Salze bilde, die aus der wässerigen Lösung nicht im krystallisirten Zustand zu erhalten seien. Wir haben schon angeführt, wie leicht das Bitartrat krystallisire, und werden im Folgenden noch mit weiteren, sehr hübsch krystallisirenden Thebaïnsalzen bekannt werden.

Saures weinsaures Thebaïn wird durch Auflösen der Base in einem Ueberschufs von Weinsäure in zarten weifsen Prismen erhalten, welche sich leicht in heifsem Alkohol und kochendem Wasser, aber schwer in kaltem Wasser lösen. Bei 20° C. erfordert 1 Theil Salz 130 Theile Wasser zur Lösung. Seine Lösung reagirt sauer und schmeckt bitter. Es besteht aus $\Theta_{19}H_{21}N\Theta_3$, $\Theta_4H_6\Theta_6 + H_2\Theta$, denn es gaben

0,788 Grm. lufttrockener Substanz bei 130° C. 0,0288 $H_2\Theta$ und überdiefs 0,511 Thebaïn *);

0,360 Grm. bei 120° C. 0,0135 $H_2\Theta$.

	$\Theta_{19}H_{21}N\Theta_3$, $\Theta_4H_6\Theta_6 + H_2\Theta$	Versuch
Thebaïn	64,92	64,84
$H_2\Theta$	3,75	3,65 u. 3,75

Neutrales weinsaures Thebaïn wird erhalten, wenn man die Lösung des sauren Tartrates mit Thebaïn sättigt, das ungebundene Thebaïn mittelst Aether wegnimmt und die

*) Bei der Bestimmung des Thebaïns und Papaverins habe ich dieselbe Methode in Anwendung gebracht, deren ich mich zur Bestimmung des Chinins, Chinidins und Conchinins bediente. Diese Methode besteht darin, dafs man das Alkaloïd aus der wässerigen Salzlösung mit einem Ueberschufs von Ammoniak fällt, den Niederschlag, sobald er krystallinisch geworden ist, auf ein gewogenes, bei 100° getrocknetes Filter bringt und ihn mit kaltem Wasser auswascht. Filtrat sammt Waschwasser werden auf ein geringes Volumen abgedampft, und da die Lösung hierbei in der Regel sauer wird, dieselbe mit Ammoniak übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die Aetherlösung wascht man alsdann mit etwas verdünntem Ammoniak und bringt sie in ein kleines Becherglas, das mit einer Glasplatte bedeckt werden kann, verdunstet die Lösung und trocknet den Rückstand sammt dem Filter (mit der Hauptmasse der Base) bei 100°. Bestand Anfangs das Gesammtgewicht aus dem Gewichte des Glasgefäfses, des Deckels und dem bei 100° getrockneten Filter, so besteht es jetzt aus diesen Gewichten plus dem Gewichte der betreffenden Base. Die Differenz beider Wägungen ergiebt also die Menge der gesuchten Substanz. Ich führe diese Art der Bestimmung von Basen blofs an, weil Sestini (Zeitschr. anal. Chemie VI, 359) eine Methode zur Bestimmung des Chinins angegeben hat, die meines Erachtens nicht zur Erreichung genauer Resultate geeignet sein kann.

Lösung bei gelinder Temperatur verdunstet. Das Salz hinterbleibt als ein amorpher Rückstand, der sich in Form kleiner farbloser Blättchen von den Gefäfswänden loslösen läfst, sich leicht in Wasser und Alkohol löst und neutral reagirt. Dieses Salz eignet sich vortrefflich zur Darstellung anderer *krystallisirender* Salze.

Unterschwefligsaures Thebaïn, durch Wechselzersetzung von Thebaïntartrat und unterschwefligsaurem Natron erhalten, bildet kleine weifse Prismen, welche sich sehr leicht in kaltem Wasser und namentlich leicht in heifsem Wasser und Alkohol lösen.

Jodwasserstoffsaures Thebaïn, durch Zersetzung mit Jodkaliumsolution erhalten, bildet äufserst zarte, farblose Prismen, welche sich sehr leicht in Wasser lösen. Wirkt die Luft auf eine solche, überschüssiges Jodkalium enthaltende Lösung ein, so scheiden sich schön violet gefärbte Prismen ab.

Neutrales oxalsaures Thebaïn, $2\,C_{19}H_{21}NO_3,\ C_2H_2O_4 + 6\,H_2O$, wird erhalten, wenn man die Base in alkoholischer Lösung mit Oxalsäure sättigt. Beim Verdunsten der Lösung bleibt das Salz in weifsen, blumenkohlartigen, aus kleinen Prismen bestehenden Massen zurück, die sich bei 10° C. in 9,7 Theilen Wasser und auch sehr leicht in Alkohol lösen, dagegen unlöslich in Aether sind. Beim Erhitzen auf 110° färbt sich das Salz gelblich.

Es gaben

0,402 Grm. Substanz 0,0485 kohlensauren Kalk;

0,3625 Grm. Substanz bei 110° C. 0,0496 H_2O;

0,4625 Grm. Substanz bei 110° C. 0,0640 H_2O, ferner 0,077 Gyps.

	$2\,C_{19}H_{21}NO_3,\ C_2H_2O_4 + 6\,H_2O$	Versuche	
C_2O_3	8,75	8,81	8,68
$6\,H_2O$	13,14	13,83	13,65.

Saures oxalsaures Thebaïn stellt man dar, indem man entweder Thebaïn in einem Ueberschufs von Oxalsäure löst,

oder zur concentrirten wässerigen Lösung des neutralen Oxalates 1 Aeq. Oxalsäure bringt. Im letzteren Falle wird es in grofsen farblosen Prismen erhalten, welche sich bei 20° C. in 44,5 Theilen Wasser lösen.

Die Analyse dieses Salzes führte zur Formel $C_{19}H_{21}NO_3$, $C_2H_2O_4 + H_2O$.

Es gaben 0,456 Grm. lufttrockener Substanz bei 120° C. 0,0195 H_2O ab, ferner 0,148 Kalksulfat.

	Berechnet	Gefunden
C_2O_3	17,18	17,18
H_2O	4,29	4,27.

Mekonsaures Thebaïn. — Wird in eine erwärmte wässerige Lösung von Mekonsäure Thebaïn eingetragen, so lösen sich zunächst die ersten Partieen der Base auf, bis eine gesättigte Lösung des Salzes erzielt ist, worauf bei weiterem Zusatz der Base dieselbe sogleich in eine ölige Masse verwandelt wird. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Mekonat in Krystallen ab. Besser jedoch als in vorbezeichneter Weise stellt man das Salz dar, wenn man 2 Aeq. Thebaïn und 1 Aeq. Mekonsäure zusammen in heifsem Alkohol löst und das sich beim Erkalten der Lösung abscheidende Salz aus wenig kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Das mekonsaure Thebaïn bildet farblose, sternförmig gruppirte Prismen, welche sich sehr leicht in heifsem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol lösen. In kochendem Wasser löst es sich ziemlich leicht, dagegen bedarf 1 Theil Salz 304 Theile Wasser von 20° C. zur Lösung. Die Lösungen dieses Salzes reagiren neutral.

Bei der Analyse des lufttrockenen Salzes wurden nun folgende Resultate erzielt :

I. 0,280 Grm. gaben 0,594 CO_2 und 0,156 H_2O.

II. 0,503 Grm. gaben 0,334 Thebaïn.

0,6025 Grm. gaben bei 120° C. 0,0705 H_2O.

III. 0,552 Grm. gaben bei 120° C. 0,0645 H_2O.

IV. 0,3875 Grm. gaben bei 120° C. 0,0465 H_2O.

Daraus ergiebt sich die Formel zu

$$2\,C_{19}H_{21}NO_3,\; C_7H_4O_7 + 6\,H_2O.$$

	Berechnet		Gefunden I	II.	III.	IV.
C_{45}	540	58,06	57,85			
H_{56}	58	6,23	6,19			
N_2	28	3,00	—			
O_{19}	304	32,71	—			
	930	100,00.				
$6\,H_2O$	11,61			11,70	11,68	12,00
2 Thebaïn	66,88			66,40	—	—

Chromsaures Thebaïn krystallisirt in kleinen gelben Prismen, die sich sehr leicht zersetzen und deshalb schwer rein zu erhalten sind.

Salzsaures Thebaïn, $C_{19}H_{21}NO_3$, HCl + H_2O. — Thebaïn wird mit kochendem Wasser übergossen und hierzu verdünnte Salzsäure gebracht, bis sich fast Alles gelöst hat. Beim Verdunsten der Lösung scheidet sich das salzsaure Thebaïn in grofsen rhombischen Prismen ab, welche aber stets gelb gefärbt, auch durch Umkrystallisiren aus wenig kochendem Alkohol nicht farblos zu erhalten sind. Man erhält aber das Salz in farblosen Krystallen, wenn man die alkoholische Lösung der Base mit Salzsäure neutralisirt.

Das salzsaure Thebaïn reagirt neutral und löst sich bei 10° C. in 15,8 Theilen Wasser. Seine Lösung wird allmälig gelb, namentlich beim Kochen; sie erstarrt auf Zusatz von Weinsäure in Folge des sich abscheidenden Bitartrats gelatinös.

Das lufttrockene Salz wurde mit folgendem Resultat analysirt :

0,498 Grm. gaben bei 100° C. 0,0235 H_2O, ferner 0,191 AgCl.

0,900 Grm. gaben 0,862 Thebaïn.

	$C_{19}H_{21}NO_3$, HCl + H_2O	Versuch
Thebaïn	85,08	84,67
Cl	9,71	9,46
H_2O	4,73	4,73

Für die bei 100° getrocknete Substanz ergiebt sich also die Formel $C_{19}H_{21}NO_3$, HCl, und nicht $C_{19}H_{21}NO_3$, HCl + H_2O, wie Anderson glaubte gefunden zu haben. Einer ähnlichen Differenz unserer Resultate begegnen wir beim

Platinsalz. — Man erhält dasselbe, wenn man die heifse wässerige Lösung des salzsauren Thebaïns mit Platinlösung vermischt, wobei ein gelber amorpher Niederschlag entsteht, der sich bald in hübsche orangefarbene Prismen umsetzt. Dieses Salz enthält Krystallwasser, welches es bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator fast vollständig entläfst. Bei 100° wird es dagegen leicht wasserfrei erhalten.

Bei der Analyse des lufttrockenen Salzes wurden erhalten von

I. 0,274 Grm. bei 100° C. 0,019 H_2O und beim Verbrennen 0,048 Pt.

II. 0,3595 Grm. bei 100° C. 0,0255 H_2O und 0,064 Pt.

III. 0,414 Grm. 0,0745 Pt.

IV. 0,3705 Grm. bei 100° C. 0,0265 H_2O und 0,0655 Pt.

		Versuche			
	$C_{19}H_{21}NO_3$, HCl + $PtCl_2$ + 2 H_2O	I.	II.	III.	IV.
Pt	17,84	17,52	17,80	17,99	17,68
2 H_2O	6,51	6,93	7,09	—	7,15.

Für das bei 100° getrocknete Salz $C_{19}H_{21}NO_3$, HCl + $PtCl_2$ werden

		es fanden					
	verlangt	Hesse			Anderson		
Pt	19,08	18,82	19,16	19,04	18,43	18,72	18,98

Anderson leitet nun für das bei 100° getrocknete Platinsalz eine Formel ab, nach welcher es noch H_2O enthalten müfste. Ich habe das Salz bis auf 150° erhitzt und

habe kein Wasser erhalten können, und vermuthe daher, dafs Anderson ein eben so unreines Präparat zur Darstellung des Platinsalzes verwendete, wie zur Darstellung des Chlorhydrates.

Thebenin.

Wenn man die wässerige Lösung des salzsauren Thebaïns mit etwas Salzsäure vermischt, so erzeugt concentrirte Schwefelsäure in dieser Lösung noch eine tiefrothe Färbung wie mit dem reinen Thebaïn. Wird aber die Lösung nur einmal aufgekocht, so tritt eine blaue Färbung auf Zusatz von Schwefelsäure ein. Unterbricht man die Reaction, sobald eben diese blaue Farbe erzielt wird, so scheiden sich aus der erkaltenden Lösung bald glänzende Krystallblätter ab, die aus der salzsauren Verbindung einer Base bestehen, welche ich Thebenin nenne. Am Besten gelingt die Darstellung dieses Salzes, wenn man 10 Grm. Thebaïn mit 200 Grm. Salzsäure von 1,04 spec. Gewicht in einer Kochflasche bis zum Kochen erhitzt und, sobald die ersten Dampfblasen auf der Oberfläche der Lösung erscheinen, den Kolben vom Feuer nimmt und die Lösung durch Eingiefsen eines gleichen Volumens kalten Wassers erkaltet. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von Krystallen, welche man nach etwa zwei Tagen sammelt, mit kaltem Wasser auswascht und wieder in mit Essigsäure angesäuertem kochendem Wasser löst, worauf beim Erkalten der Lösung das salzsaure Thebenin in schönen Krystallen anschiefst. In der Regel ist das Salz noch gelb gefärbt, aber durch Umkrystallisiren aus kochendem, mit Essigsäure angesäuertem Wasser läfst es sich sehr leicht farblos erhalten.

Das *salzsaure Thebenin* bildet grofse, farblose, bitterschmeckende Krystallblätter, welche sich sehr leicht in kochendem Wasser und Weingeist, aber nur schwer (in

etwa 100 Theilen) in kaltem Wasser lösen. Es löst sich in concentrirter Salpetersäure unter Entwickelung von salpetriger Säure mit orangerother Farbe auf. Beim Vermischen der Lösung mit kaltem Wasser entsteht ein gelber, aus amorphen Flocken bestehender Niederschlag, welcher sich nicht in Aether, leicht dagegen in Ammoniak löst. Die letztere Lösung ist ganz schwarz.

Das salzsaure Thebenin scheint nach Versuchen, die ich an Kaninchen ausführte, nicht giftig zu sein, während das salzsaure Thebaïn bekanntlich zu den stärksten Giften zählt, welche die organische Chemie aufweist.

Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab die Formel $C_{19}H_{21}NO_3$, HCl + $3 H_2O$. Es lieferten nämlich :

0,350 Grm. Substanz 0,122 AgCl;

0,3565 Grm. Substanz bei 120° C. 0,0485 H_2O;

0,231 Grm. Substanz 0,4755 CO_2 und 0,1445 H_2O.

	$C_{19}H_{21}NO_3$, HCl + $3 H_2O$		Versuch
C_{19}	228	56,78	56,14
H_{28}	28	6,97	6,95
N	14	3,48	—
Cl	35,5	8,85	8,62
O_6	96	25,93	—
	401,5	100,00	
$3 H_2O$	54	13,47	13,61.

Platinsalz. — Beim Vermischen der Lösung des salzsauren Thebenins mit Platinsolution entsteht ein bräunlichgelber amorpher Niederschlag, der sich in der Lösung bald dunkler färbt und sich schliefslich in eine grünlich-braune Masse verwandelt.

Quecksilbersalz. — Die heifse wässerige Lösung des Thebeninchlorhydrates scheidet auf Zusatz von Sublimatlösung das Doppelsalz in sehr langen farblosen Prismen ab, welche meist fächerförmig an einander gelagert sind, so dafs diese Aggregate wie Blätter erscheinen. Es enthält Krystallwasser,

das es im Exsiccator fast vollständig abgiebt. Wird das lufttrockene Salz plötzlich einer Temperatur von 100° ausgesetzt, so entweicht das Krystallwasser so schnell, dafs bei der Dampfbildung ein nicht unerheblicher Theil des Salzes umhergeschleudert wird. In trockener Luft verwittert das Salz allmälig.

Zur Bestimmung des Krystallwassers wurde das Salz erst bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator, später im Luftbad bei 100° getrocknet. Es wurden erhalten von :

0,3995 Grm. Substanz 0,0145 $H_2Θ$ und 0,232 AgCl;

0,4155 Grm. Substanz 0,0135 $H_2Θ$ und 0,097 Hg_2S.

	$Ɵ_{19}H_{21}NΘ_3$, HCl + HgCl + $H_2Θ$	Versuch
Hg	19,96	20,12
Cl	14,17	14,36
$H_2Θ$	3,59	3,62 u. 3,25.

Rhodanwasserstoffsaures Thebenin scheidet sich auf Zusatz von Rhodankalium zur wässerigen Lösung des Chlorhydrates als ein weifses, glänzendes Krystallpulver ab, das sich sehr schwer in kaltem Wasser löst.

Schwefelsaures Thebenin wurde schon von Anderson bemerkt, als er Thebaïn mit Schwefelsäure von 1,300 spec. Gewicht erwärmte. Auf diese Weise läfst es sich jedoch nicht ganz rein gewinnen.

Rein wird das Salz nur erhalten, wenn die wässerige Lösung des salzsauren Thebenins mit etwas Schwefelsäure versetzt wird, wobei sich das Sulfat als ein weifses, aus Prismen bestehendes Krystallpulver abscheidet. War die Lösung erwärmt, so wird das Sulfat in runden Blättchen erhalten, die in der Regel schwefelgelb gefärbt sind.

Das schwefelsaure Thebenin löst sich nur spärlich in kochendem Wasser und ist ganz unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $2Ɵ_{19}H_{21}NΘ_3, SH_2Θ_4 + 2H_2Θ$.

I. 0,368 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 100° C. 0,0182 $H_2\Theta$.

II. 0,3725 Grm. gaben 0,0165 $H_2\Theta$.

III. 0,398 Grm. gaben 0,0170 $H_2\Theta$, ferner 0,124 $SBa_2\Theta_4$.

	$2\,C_{19}H_{21}N\Theta_3$, $SH_2\Theta_4 + 2\,H_2\Theta$	Versuch I.	II.	III.
$2\,H_2\Theta$	4,76	4,94	4,45	4,27
$S\Theta_3$	10,58	—	—	10,69.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz :

0,280 Grm. gaben 0,6515 $C\Theta_2$ und 0,154 $H_2\Theta$.

0,601 Grm. gaben 0,02321 N.

0,6265 Grm. gaben 0,209 $SBa_2\Theta_4$.

	$2\,C_{19}H_{21}N\Theta_3$, $SH_2\Theta_4$		Versuch
C_{38}	456	63,33	63,45
H_{44}	44	6,11	6,11
N_2	28	3,88	3,86
S	32	4,44	4,58
Θ_{10}	160	22,34	—
	720	100,00.	

Oxalsaures Thebenin. — Oxalsäure schlägt die Base aus der heifsen wässerigen Lösung des salzsauren Thebenins vollständig nieder. War die Lösung concentrirt, so ist der Niederschlag nur krystallinisch; war sie aber verdünnt, so erhält man das Salz in sehr grofsen farblosen atlasglänzenden Krystallblättern. Das Oxalat löst sich etwas in kochendem Wasser auf und scheidet sich beim Erkalten der sauer reagirenden Lösung in sternförmig gruppirten Prismen ab. In Alkohol ist es vollkommen unlöslich. Es enthält Krystallwasser, wovon es an trockener Luft einen geringen Theil entläfst.

0,230 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 100° C. 0,0110 $H_2\Theta$.

0,245 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 100° C. 0,0100 $H_2\Theta$ und aufserdem 0,0795 $SCa_2\Theta_4$.

Daraus ergiebt sich die Formel $C_{19}H_{21}N\Theta_3$, $C_2H_2\Theta_4 + H_2\Theta$, welche

	verlangt	gefunden	
H_2O	4,29	4,78	4,08
C_2O_3	17,20	—	17,18.

Analyse des bei 100⁰ getrockneten Salzes :

0,214 Grm. Substanz gaben 0,482 CO_2 und 0,106 H_2O.

	$C_{19}H_{21}NO_3$, $C_2H_2O_4$.		Versuch
C_{21}	252	62,84	62,70
H_{23}	23	5,73	5,50
N	14	3,49	—
O_7	112	27,90	—
	401	100,00.	

Thebenin. — Die freie Base wird aus der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes durch neutrales schwefligsaures Natron als ein weifser flockiger Niederschlag abgeschieden.

Das Thebenin ist vollkommen amorph, löst sich nicht in Aether und Benzin und schwer in kochendem Alkohol. Von Ammoniak wird es ebenfalls nicht gelöst; dagegen nimmt es Aetzkalilauge rasch auf, aus welcher Lösung es durch Salmiak oder Säuren wieder abgeschieden werden kann. Es neutralisirt Salzsäure und Schwefelsäure. Sauerstoff wird von dem Thebenin sehr rasch absorbirt, namentlich wenn es in Berührung mit basischen Substanzen ist. Daher kommt es denn auch, dafs man die Base aus ihren Salzen durch Ammoniak, Soda, Baryt und selbst kohlensauren Baryt bei Luftzutritt nicht farblos erhält. Kalilauge löst die Base, wie angeführt wurde, sehr leicht; diese Lösung färbt sich an der Luft sehr bald dunkelbraun und enthält dann eine humusartige, wie es scheint basische Substanz.

Das Thebenin ist dagegen in Verbindung mit Säuren etwas beständiger, aber gleichwohl so wenig stabil, dafs, wenn z. B. sein salzsaures Salz mit etwas Salzsäure versetzt auf 100⁰ erhitzt wird, es sich im Verlaufe weniger Minuten in Thebaïcin verwandelt.

Characteristisch ist für das Thebenin sein Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure, indem dieselbe das Thebenin oder seine Salze mit prachtvoll blauer Farbe löst. Zusatz von Wasser entfärbt die blaue Lösung, während ein Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zur entfärbten Lösung die blaue Farbe wieder herstellt.

Thebaïcin.

Das Thebaïn sowohl wie das Thebenin verwandelt sich unter dem Einflusse starker Säuren, namentlich von Salzsäure, beim Kochen im Verlaufe weniger Minuten in Thebaïcin, ohne dafs irgendwie eine andere Substanz in namhafter Menge bei dieser Zersetzung gebildet würde. Ammoniak erzeugt in dieser Lösung einen gelben amorphen Niederschlag von Thebaïcin.

Das Thebaïcin ist unlöslich in Aether, Benzin, Wasser und Ammoniak und löst sich schwer in heifsem Alkohol, aus welchem es sich beim Erkalten wieder amorph abscheidet. Von Kalilauge wird es leicht gelöst; doch absorbirt diese Lösung an der Luft sehr rasch Sauerstoff und wird braun, wie denn auch das Thebaïcin für sich sehr empfindlich gegen Sauerstoff ist. Mit concentrirter Salpetersäure giebt das Thebaïcin eine dunkelrothe, mit concentrirter Schwefelsäure eine dunkelblaue Lösung. Von den Salzen der Base wurden folgende dargestellt :

Schwefelsaures Thebaïcin. — Dasselbe ist amorph, harzartig und wird aus seiner wässerigen Lösung durch Schwefelsäure gefällt.

Salzsaures Thebaïcin. — Dieses Salz läfst sich aus seiner wässerigen Lösung mittelst Salzsäure oder Kochsalz abscheiden und ist ebenfalls amorph und harzartig.

Salzsaures Thebaïcin-Quecksilberchlorid ist ein weifser, amorpher, flockiger Niederschlag.

Von der Analyse dieser Substanzen habe ich abgesehen, weil dieselbe kein sicheres Resultat erwarten liefs. Indefs sind die Beziehungen dieser Base zum Thebenin resp. Thebaïn so nahe, dafs man nicht wohl einen Irrthum begeht, wenn man das Thebaïcin als isomer zum Thebenin betrachtet.

Papaverin.

Auch dieser von Merck entdeckten und besonders von Anderson untersuchten Opiumbase begegnen wir bei der Untersuchung des ätherischen Extractes. Dieselbe findet sich in dem S. 48 mit N bezeichneten Niederschlag vor, aus welchem man sie direct abscheiden kann, wenn man denselben in einem Ueberschufs von Oxalsäure löst, worauf nach einiger Zeit das oxalsaure Salz krystallisirt. Indefs ziehe ich es vor, den Niederschlag erst in Essigsäure zu lösen, das Thebaïn aus dieser Lösung mittelst Weinsäure wegzunehmen, die Mutterlauge des Tartrates mit Ammoniak zu fällen und den harzigen Niederschlag mit geringen Mengen Alkohol zu behandeln, wobei sich derselbe allmälig in Krystalle umsetzt, während eine amorphe Base in die Lösung übergeht. Diese Krystalle werden in einem Ueberschufs von Oxalsäure gelöst und das sich nach einiger Zeit abscheidende Salz durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt. Es ist dann als rein zu betrachten, wenn es sich im trockenen Zustand farblos in concentrirter Schwefelsäure löst. Hat man also diesen Punkt erreicht, was in der Regel erst nach öfterem Umkrystallisiren geschieht, so wird die Oxalsäure aus der Lösung des Salzes in heifsem Wasser mittelst Chlorcalcium weggenommen, die Base mit Ammoniak gefällt und dieselbe durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist rein erhalten.

Das Papaverin krystallisirt in farblosen zarten Prismen, welche geschmacklos sind und deren Lösung keine Wirkung

auf geröthetes Lackmuspapier hat. Es löst sich leicht in heifsem Alkohol, in Chloroform und Aceton, schwer in kaltem Alkohol und in Aether. Von letzterem erfordert bei 10^0 C. 1 Theil Alkaloïd 258 Theile zur Lösung. Benzin löst es ziemlich leicht, namentlich in der Wärme, und scheidet es in Prismen wieder ab.

Das Alkaloïd schmilzt bei 147^0 C. zu einer farblosen Masse, die erst nach längerer Zeit krystallinisch erstarrt. Höher erhitzt färbt es sich röthlich und wird schliefslich zersetzt.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Papaverin farblos; findet jedoch erhebliche Erwärmung hierbei statt, so kann eine schwach violette Färbung der Lösung eintreten. Wird die Lösung erhitzt, so färbt sie sich eben so dunkelviolett wie eine ähnliche Lösung von Codamin oder Laudanin. Papaverin, das man einer Reinigung mittelst Oxalsäure nicht unterworfen hat, löst sich dagegen in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv dunkelblauer Farbe.

Das Papaverin löst sich in Essigsäure auf, ohne dieselbe zu neutralisiren. Verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure erzeugen in dieser Lösung milchige Trübung und endlich Abscheidung des Chlorhydrates resp. Sulfates und Nitrates. Kochsalz und Chlorcalcium wirken in ähnlicher Weise wie vorgenannte Säuren, nur wird das salzsaure Papaverin abgeschieden, während salpetersaures Natron die Abscheidung des salpetersauren Papaverins veranlafst. Bei einiger Verdünnung der essigsauren Lösung lassen sich auf diese Weise das salzsaure und salpetersaure Salz der Base in hübschen Krystallen erhalten. Kali und Ammoniak bewirken in der essigsauren Lösung eine harzige Fällung, welche bald krystallinisch wird und unlöslich im Fällungsmittel ist.

Das Papaverin enthält kein Krystallwasser. Bei 100° getrocknete Substanz lieferte bei der Verbrennung folgende Daten :

I. 0,435 Grm. gaben 0,01856 N.
   0,2905 Grm. gaben 0,765 CO_2 und 0,1575 H_2O.

II. 0,582 Grm. gaben 1,5305 CO_2 und 0,3175 H_2O.

III. 0,266 Grm. gaben 0,7005 CO_2 und 0,143 H_2O.

Daraus ergiebt sich nun die Formel $C_{21}H_{21}NO_4$, während Merck und Anderson aus ihren Analysen der allerdings unreinen Substanz die Formel $C_{20}H_{21}NO_4$ ableiten.

Zur Vergleichung stelle ich sämmtliche Resultate zusammen :

	$C_{21}H_{21}NO_4$	$C_{20}H_{21}NO_4$	Hesse			Merck			Anderson		
C	71,79	70,79	71,81	71,72	71,82	70,68	70,47	70,62	70,71	70,60	70,58
H	5,98	6,20	6,02	6,06	5,97	6,65	6,32	6,65	6,29	6,46	6,46
N	3,99	4,14	4,26	—	—	4,75	—	—	4,40	3,96*)	—
O	18,24	18,78	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	100,00	100,00.									

Salze des Papaverins. — Von den Salzen des Papaverins wurden bis jetzt das salzsaure, salpetersaure und chlorplatinsaure Salz von Merck, das jodwasserstoffsaure Salz von How und endlich das Platinsalz wiederholt von Anderson untersucht. Angesichts der Differenz unserer Resultate bedurfte diese Untersuchung einer Revision, zumal da die meisten Resultate dieser Chemiker zu der alten Formel der Base führen.

Ich kann nicht umhin, zu bemerken, dafs die von mir untersuchten Salze des Papaverins sich in concentrirter Schwefelsäure ohne die bekannte blaue Farbe lösten.

*) Anderson glaubt bemerkt zu haben, dafs das durch Ammoniak gefällte Papaverin etwas Ammoniak zurückhalte, während das durch Kali gefällte Alkaloïd die rechte Menge N enthalte. Die zweite N-Bestimmung führte daher Anderson mit durch Kali gefälltem Papaverin aus.

Salzsaures Papaverin stellt man in der Weise dar, dafs man die alkoholische heifse Lösung mit der genügenden Menge Salzsäure versetzt und die Lösung bei gelinder Wärme verdunstet, wobei es sich in grofsen wasserfreien Prismen abscheidet. Es bedarf zu seiner Lösung bei 18° C. das 37,3fache Gewicht Wasser. Seine Lösung reagirt sauer.

1,04 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3915 AgCl.

$C_{21}H_{21}NO_4$, HCl		Versuch
Cl	9,16	9,31 pC.

Chlorplatinsaures Papaverin. — Die heifse wässerige Lösung des Chlorhydrates liefert mit Platinsolution einen dunkelgelben Niederschlag, welcher aus hübschen Prismen besteht, die nach dem Trocknen an der Luft Seideglanz besitzen.

I. 0,379 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 100° C. 0,012 H_2O, ferner beim Verbrennen 0,065 Pt.

II. 0,459 Grm. gaben 0,0155 H_2O und 0,079 Pt.

III. 0,791 Grm. gaben 0,027 H_2O.

		Versuch		
	$C_{21}H_{21}NO_4$, HCl + $PtCl_2$ + H_2O	I.	II.	III.
Pt	17,15	17,15	17,21	—
H_2O	3,18	3,16	3,37	3,41

Für das *wasserfreie* Salz ergeben sich nach der Formel:

$C_{21}H_{21}NO_4$, HCl + $PtCl_2$	17,71 pC. Pt
$C_{20}H_{21}NO_4$, HCl + $PtCl_2$	18,10 „ „

Es fanden

Merck			Anderson	Hesse	
17,77	17,76	17,88	17,82	17,71	17,81.

Diese Zahlen führen also durchgehends zur Formel mit C_{21}.

Salzsaures Papaverin-Quecksilberchlorid wird auf entsprechende Weise wie das vorstehende Salz erhalten und krystallisirt in rhombischen, farblosen, wasserfreien Blättchen.

0,6435 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,145 Hg_2S und 0,3445 AgCl.

	$C_{21}H_{21}NO_4$, HCl + HgCl	Versuch
Hg	19,14	19,42 pC.
Cl_2	13,57	13,24 "

Jodwasserstoffsaures Papaverin-Quecksilberjodid wird erhalten, wenn man die essigsaure erwärmte Lösung der Base mit einer Auflösung von Quecksilberchlorid in Jodkaliumsolution vermischt. Es bildet blätterige farblose Krystalle, die sich leicht in heifsem Alkohol lösen und sich daraus beim Erkalten in der früheren Form wieder abscheiden.

Rhodanwasserstoffsaures Papaverin wird beim Vermischen der salzsauren, mit etwas Essigsäure versetzten Lösung des Papaverins mit Rhodankaliumsolution in dünnen farblosen Prismen erhalten. Dieses schöne Salz löst sich sehr leicht in kochendem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser und eignet sich ganz besonders zur Reinigung der Base. Es enthält kein Krystallwasser.

Salpetersaures Papaverin scheidet sich in grofsen wasserfreien Prismen aus, wenn man die essigsaure Lösung des Papaverins mit salpetersaurem Natron oder auch blofs mit Salpetersäure vermischt. Ist die Lösung zu concentrirt, so wird es leicht als eine amorphe harzige Masse erhalten, die erst nach längerer Zeit krystallisirt.

Ein Ueberschufs von Salpetersäure wirkt nur dann verändernd auf die Base ein, wenn derselbe erheblich ist.

Saures weinsaures Papaverin läfst sich in zarten farblosen Prismen erhalten, welche sich in Alkohol und Wasser äufserst leicht lösen. Es krystallisirt sehr schwer und ermöglicht somit die Trennung des Papaverins vom Thebaïn.

Saures oxalsaures Papaverin. — Die Base wird mit dem gleichen Aequivalent Oxalsäure in der erforderlichen Menge heifsen Wassers gelöst, worauf sich beim Erkalten der Lösung das Salz in weifsen Prismen abscheidet. Es löst sich

schwer in kaltem Weingeist, dagegen leicht in kochendem Alkohol. Ganz ähnlich verhält es sich auch zu Wasser, von welchem es z. B. bei 10° C. das 388fache Gewicht zur Lösung erfordert. Dieses Verhalten gestattet die Trennung der Base vom Narcotin, welches mit Oxalsäure ein in kaltem Wasser leicht lösliches Salz bildet.

Oxalsäure fällt das Papaverinoxalat vollständig aus seinen Lösungen, welche sauer reagiren und schwach bitter schmecken. Das Salz ist nach $\text{Є}_{21}H_{21}N\Theta_4$, $\text{Є}_2H_2\Theta_4$ zusammengesetzt, enthält also kein Krystallwasser.

0,4765 Grm. Substanz gaben 0,377 Papaverin.

1,2000 Grm. Substanz gaben 0,3695 $SCa_2\Theta_4$.

	$\text{Є}_{21}H_{21}N\Theta_4$, $\text{Є}_2H_2\Theta_4$	Versuch
Papaverin	79,59	79,12
$\text{Є}_2H_2\Theta_4$	20,41	20,36
	100,00	99,48.

Saures mekonsaures Papaverin wird erhalten, wenn man gleiche Aequivalente der Base und Säure in kochendem Weingeist löst; beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Salz in kleinen Prismen ab, welche man durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist reinigt. Es bildet kleine farblose Prismen, die sich schwer in Alkohol und besonders schwierig in kochendem Wasser lösen. Ammoniak verwandelt die Krystalle in Oeltröpfchen, indem es die Säure löst und die Base amorph abscheidet. Bei 100° werden die Krystalle matt und verlieren chemisch gebundenes Wasser.

Es gaben 0,2955 Grm. lufttrockene Substanz bei 100° C. 0,0115 H_2O.

0,2080 Grm. Substanz 0,007 $H_2\Theta$.

	$\text{Є}_{21}H_{21}N\Theta_4$, $\text{Є}_7H_4\Theta_7 + H_2O$	Versuche	
$H_2\Theta$	3,16 pC.	3,89	3,36.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab beim Verbrennen ein Resultat, das zur Formel $\text{Є}_{21}H_{21}N\Theta_4$, $\text{Є}_7H_4\Theta_7$ pafst.

Es gaben nämlich 0,259 Grm. Substanz 0,577 CO_2 und 0,107 H_2O.

	$C_{21}H_{21}NO_4, C_7H_4O_7$		Versuch
C_{28}	336	60,98	60,76
H_{25}	25	4,53	4,58
N	14	2,54	—
O_{11}	176	31,95	—
	551	100,00.	

Am Schlufs dieser Untersuchung angelangt, mufs ich bemerken, dafs mehrere Stoffe, so namentlich die Base x, lediglich aus dem Grunde unberührt geblieben sind, weil die Beschaffenheit derselben nicht der Art war, dafs zuverlässige Resultate erwartet werden konnten. Dazu kommt noch, dafs diese Stoffe, und selbst das Mekonidin, Laudanin, Codamin und Lanthopin mit inbegriffen, in sehr geringer Menge im Opium enthalten sind. Um Anhaltspunkte bezüglich der Mengen einiger dieser Stoffe zu haben, führe ich an, dafs in einem türkischen Opium, welches 8,3 pC. Morphin enthielt, nur 0,0058 pC. Lanthopin, 0,0052 pC. Laudanin und 0,0033 pC. Codamin enthalten waren. Zwar ist es nicht unwahrscheinlich, dafs von Laudanin und Codamin nicht die ganze im Opium enthaltene Menge erhalten werden konnte, welche jedoch nicht erheblich gröfser sein kann, als obige Zahlen besagen.

Das Codamin und Laudanin sind ganz besonders dadurch interessant, dafs sie mit den wichtigsten Opiumalkaloïden, dem Morphin und Codeïn, in eine Reihe gehören, deren Glieder sich von einander durch x CH_2 unterscheiden. Diese Reihe beginnt zur Zeit mit dem Morphin und schliefst mit dem Laudanin ab :

Morphin $= C_{17}H_{19}NO_3$
Codeïn $= C_{18}H_{21}NO_3$
Codamin $= C_{19}H_{23}NO_3$
Laudanin $= C_{20}H_{25}NO_3$.

Als Seitenglieder dieser Reihe haben wir bis jetzt nur das Pseudomorphin $Є_{17}H_{19}NΘ_4$ und das aus dem Morphin mittelst Salzsäure darstellbare Apomorphin $Є_{17}H_{17}NΘ_2$ anzusehen.

Eine zweite Gruppe homologer Opiumbasen umfafst das Papaverin und Lanthopin :

$$\text{Papaverin} = Є_{21}H_{21}NΘ_4$$
$$\text{Lanthopin} = Є_{23}H_{25}NΘ_4 ,$$

an welche sich noch andere Basen reihen, so das Cryptopin $Є_{23}H_{25}NΘ_5$ *), so mit grofser Wahrscheinlichkeit das Narceïn $Є_{23}H_{29}NΘ_9$, ferner das Rhoeadin und Rhoeagenin $Є_{21}H_{21}NΘ_6$. Danach läfst sich das Rhoeagenin, dessen Salze den entsprechenden Salzen des Papaverins in vielen Stücken gleichen, als Dioxypapaverin und das Cryptopin als Oxylanthopin ansehen :

$$\underset{\text{Papaverin}}{Є_{21}H_{21}NΘ_4} + Θ_2 = \underset{\text{Rhoeagenin.}}{Є_{21}H_{21}NΘ_6}$$
$$\underset{\text{Lanthopin}}{Є_{23}H_{25}NΘ_4} + Θ = \underset{\text{Cryptopin.}}{Є_{23}H_{25}NΘ_5}$$

Ein Zwischenglied von Papaverin und Lanthopin konnte bis jetzt im Opium nicht aufgefunden werden, vielleicht weil dasselbe, welches nach $Є_{22}H_{23}NΘ_4$ zusammengesetzt sein müfste, in Folge des der Pflanze eigenen Lebensprocesses sogleich weiter in das Narcotin $Є_{22}H_{23}NΘ_7$ verwandelt wird. Ob nun auch das Mekonidin in naher Beziehung zur Papaveringruppe, insbesondere zum Papaverin selbst steht, ist weder aus seiner Formel, noch aus seinem Verhalten ersichtlich. Das Mekonidin enthält 2 H mehr als das Papaverin;

---

*) Es wird (Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1867, S. 525) irrthümlich angegeben, dafs sich das Cryptopin in Aetzkali löse. Dieses Alkaloïd ist aber (nach eigenen Versuchen) *vollkommen unlöslich in Kalilauge* und daher eben so wenig mit Pseudomorphin als mit Lanthopin zu verwechseln. Die Auflösung des Cryptopins in concentrirter Schwefelsäure färbt sich beim Erhitzen *dunkelgrün*.

vielleicht verwandeln sich beide Basen in einander, je nachdem eine Oxydation oder Reduction in der Pflanze statthat. Uebrigens ist das Mekonidin homolog zu dem Alkaloïd einer anderen Papaveracee, nämlich zu dem Sanguinarin $\text{G}_{18}\text{H}_{17}\text{N}\Theta_4$, das seinerseits mit dem Chelerythrin identisch sein soll.

Zur Kenntnifs der Harnstoffverbindungen;

von *N. Menschutkin* *)

Erste Abhandlung.

Die Ureïde.

(In den Sitzungen der russischen chem. Gesellsch. vom 6. Nov. 1868 und 3. April 1869 vorgetragen.)

Die s. g. Harnsäuregruppe, obgleich Gegenstand vieler Forschungen gewesen, bietet noch jetzt viel Unklares. Fassen wir näher ins Auge, was in diesem Gebiet geleistet wurde, so sehen wir zunächst die grofse Einseitigkeit, was die Methode und das Studium der Metamorphosen anbelangt. Bislang wurden diese Verbindungen fast ausschliefslich analytisch untersucht; man wählte dazu die Oxydation, eine Reaction, deren Regeln wir ja nur in so wenigen Fällen gut kennen und die folglich über die entstehenden Körper hier wenig Auskunft giebt. Abgesehen von den älteren Arbeiten Wöhler's, Liebig's, Schlieper's u. A. hat Baeyer, der so viel zur Kenntnifs dieser Verbindungen beigetragen, was

---

*) Aus dem Journal d. russ. chem. Gesellsch., Bd. I, S. 33, theilweise umgeändert der Form nach. *N. M.*

ihre Metamorphosen anbetrifft, fast ausschliefslich die Veränderungen des in den Harnstoff eingeführten Säureradicals studirt und nur auf diese Reactionen die Classification dieser Verbindungen in Ureïde resp. Biureïde, Uraminsäuren und Uramide basirt — eine Classification, die zu einseitig, ja wie Baeyer selbst in der letzten Zeit bemerkte, auch unvollständig ist, und nach der man gewifs verschiedenartige Verbindungen in eine und dieselbe Gruppe stellen mufste.

Der Plan, welcher der Arbeit zu Grunde lag, wird aus dem Gesagten klar. Der Nothwendigkeit synthetischer Reactionen zur Darstellung der substituirten Harnstoffverbindungen entsprechend, habe ich die classische Reaction Wöhler's dahin abgeändert, dafs ich statt Ammoniaks die Amidosäuren und ihre Derivate auf cyansaures Kalium einwirken liefs. Da die Benzoësäurereihe so reich an Amidoverbindungen ist, so habe ich zur Zeit diese Reaction nur an diesen geprüft. Die Beschreibung der synthetisch dargestellten Körper findet sich im ersten Abschnitt; der zweite ist der Besprechung der fundamentalen Metamorphosen, sowie der nach Baeyer in die Gruppe der Uraminsäuren gehörenden Verbindungen gewidmet; im dritten endlich findet man eine Classification der Ureïde.

Ueber die Einwirkung des cyansauren Kaliums auf die Amidosäuren und deren Derivate.

Oxybenzuraminsäure, $C_6H_4[NH(CO.H_2N)].CO_2H$.

Zu einer kochend heifs gesättigten Lösung schwefelsaurer Amidobenzoësäure wird eine äquivalente Menge cyansauren Kaliums in concentrirter Lösung zugegeben. Die Zugabe wird vorsichtig ausgeführt, damit die Flüssigkeit nicht aus dem Sieden kommt; nach vollendetem Zugiefsen wird das Kochen wenige Minuten fortgesetzt, sodann das Ganze

erkalten gelassen. Ein längeres Kochen ist überflüssig, sogar schädlich. Die bräunliche Lösung läfst beim Erkalten die Oxybenzuraminsäure als bräunliches Krystallpulver fallen. Das Reinigen wird vermittelst Thierkohle oder Schwefelblei bewerkstelligt. Mit Thierkohle mufs die Operation mehrere Male ausgeführt werden. Mit Schwefelblei geht das Entfärben rascher : man neutralisirt die wässerige Säurelösung mit Bleicarbonat und fällt das Blei mit Schwefelwasserstoffwasser. Gewöhnlich ist nach einer Operation die Säure fast vollkommen weifs, indessen wird man gut thun, die so erhaltene Säure nochmals mit Thierkohle zu behandeln (s. unten).

Bei fortgeschrittenem Studium der Eigenschaften der Oxybenzuraminsäure hat sich ergeben, dafs die so eben beschriebene Darstellungsweise nothwendigerweise ein ziemlich unreines Product liefern mufs, da man hierbei das Sieden anwendet. Wie man unten sehen wird, wird die ganz reine Säure sogar immer beim längeren Kochen bräunlich. Es lag somit auf der Hand, das Sieden zu vermeiden und die Einwirkung des cyansauren Kaliums auf die Amidobenzoësäure in der Kälte zu prüfen. Das Experiment hat ein günstiges Resultat ergeben und hierdurch ist man zu einer sehr einfachen Darstellungsweise gelangt.

Die Reaction wurde mit chlorwasserstoffsaurer Amidobenzoësäure ausgeführt : das Salz wurde in kaltem Wasser gelöst und der Lösung eine äquivalente Menge cyansauren Kaliums zugegeben. Fast augenblicklich trübte sich die Flüssigkeit und liefs ein kaum gelblich gefärbtes Krystallpulver fallen, welches nach einmal ausgeführter Behandlung mit Thierkohle eine rein weifse Oxybenzuraminsäure lieferte.

Die Formel der Oxybenzuraminsäure, wie aus den Analysen ersichtlich, ist $C_8H_8N_2O_3$.

0,3 Grm. bei 100° getrockneter Säure gaben 0,586 CO_2 und 0,1255 H_2O.

0,1825 Grm. wasserfreier Säure gaben 0,434 Platinsalmiak.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	53,33	53,27
H_8	8	4,44	4,64
N_2	28	15,55	14,91
O_3	48	26,68	—
	180	100,00.	

Die Oxybenzuraminsäure krystallisirt mit einem Molecul Wasser, was nicht über Schwefelsäure, aber leicht bei 100° entweicht.

I. 0,9795 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Säure gaben bei 100° 0,086 H_2O = 8,78 pC. H_2O.

II. 1,2955 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Säure gaben 0,1185 H_2O = 9,14 pC. H_2O.

III. 1,1135 Grm. lufttrockener Säure gaben 0,105 H_2O = 9,42 pC. H_2O.

IV. 0,573 „ „ „ „ 0,053 „ = 9,25 „ „

V. 0,61 „ „ „ „ 0,0565 „ = 9,26 „ „

VI. 0,319 „ „ „ „ 0,0295 „ = 9,24 „ „

Diese zahlreichen Wasserbestimmungen waren durch den Umstand bedingt, dafs ich, je nach der angewandten Reinigungsmethode, die Säure mit verschiedenem Wassergehalt erhielt. Die Säure I und II war bei Siedehitze erhalten und mit Thierkohle entfärbt: sie zeigte von vornherein einen normalen Wassergehalt. III aus dem Bleisalze (aus der vorher mit Thierkohle entfärbten Säure bereitet) mit Essigsäure abgeschieden, gab bei 100° auch eine normale Wassermenge. Zu der Bestimmung IV diente die wasserfreie von I, II, III; sie wurde aus Wasser umkrystallisirt und zeigte einen normalen Wassergehalt. Einen anomalen Wassergehalt zeigten diejenigen Sorten, die nicht mit Thierkohle entfärbt waren. Die Analyse V ist mit einer bei Siedehitze bereiteten und mit Schwefelblei entfärbten Säure ausgeführt; die Säure war gelblich und hatte einen von 4 bis 6 pC. schwankenden Wassergehalt. Der niedrigere Wassergehalt war gewifs durch den Umstand

bedingt, dafs in diesen Bedingungen theils wasserfrei, theils wasserhaltig sich ausscheidet. Nach dem Behandeln mit Thierkohle, wie aus der Analyse ersichtlich, hat sie einen normalen Wassergehalt angenommen. Zu der Analyse VI hat die in der Kälte bereitete Säure gedient; sie war gelblich und nach dem Umkrystallisiren aus Wasser war der Wassergehalt blofs 0,98 pC. gefunden; nach dem Behandeln mit Thierkohle zeigte auch diese Säure einen normalen Wassergehalt.

Die Wasserbestimmungen zeigen, dafs die Säure mit einem Molecul Wasser krystallisirt.

	Berechnet		Gefunden (im Mittel)
$C_8H_8N_2O_3$	180	90,91	—
H_2O	18	9,09	9,18
	198	100,00.	

Die Entstehung der Oxybenzuraminsäure aus dem cyansauren Kalium und schwefelsaurer Amidobenzoësäure wird durch folgende Gleichung ausgedrückt :

$$[C_7H_5(NH_2)O_2]_2 \cdot SH_2O_4 + 2\,KCNO = 2\,C_8H_8N_2O_3 + K_2SO_4.$$

Die Oxybenzuraminsäure krystallisirt aus der wässerigen Lösung beim langsamen Erkalten in sehr kleinen Krystallen, die aus Nadeln bestehen und deutlich mit der Lupe zu sehen sind. Gröfsere, aber gefärbte Krystalle erhält man, wenn man die Salze der Oxybenzuraminsäure mit schwacher Essigsäure zersetzt. Am Schönsten bekommt man die Oxybenzuraminsäure aus dem Bleisalze durch Zersetzen mit schwacher Essigsäure; es scheidet sich die Oxybenzuraminsäure in 1 bis 2 Linien grofsen, vollkommen weifsen Nadeln aus.

Die Oxybenzuraminsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur äufserst schwierig in Wasser löslich; beim Kochpunkt wird viel mehr gelöst. Eine approximative Löslichkeitsbestimmung (eine genaue ist wegen der Eigenschaften der Säure nicht auszuführen) bei 100° ergab folgendes Resultat :

51,648 Grm. kochend heifs gesättigter Lösung gaben 0,519 Säure; somit erfordert 1 Th. Säure 98,5 Th. Wasser von 100° zur Lösung.

In Alkohol ist die Säure um ein Geringes besser löslich als in Wasser; aus der alkoholischen Lösung scheidet sie sich in sehr undeutlichen Kryställchen. Aether löst nur Spuren davon auf.

Die lufttrockene Oxybenzuraminsäure ist vollkommen beständig; die feuchte wird manchmal roth, zumal bräunlich. Auch die wässerigen Säurelösungen geben beim Verdampfen eine bräunlichere Säure; eben so wirken Alkalien und Ammoniak. Beim Erhitzen im Proberöhrchen sieht man zunächst einen Anflug sich bilden; sodann schmilzt die Säure, wobei indessen auch die Zersetzung unter Ammoniakentwickelung erfolgt. Die Einwirkung mäfsiger Hitze (200°) ist weiter beschrieben. Aetzbaryt, sowie schwache Kalilauge, scheiden sehr schwer Ammoniak aus; bei einer kleinen Menge angewandter Säure war sogar nach 5stündigem Kochen mit kochend heifs gesättigter Barytlösung die Ammoniakentwickelung noch nicht zu Ende. Die Reaction mit starker Kalilauge ist weiter unten beschrieben. Schwefelsäure löst die Oxybenzuraminsäure. Wasser scheidet einen Niederschlag, wie es scheint unveränderte Oxybenzuraminsäure ab. Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht wirkt sehr heftig auf die Oxybenzuraminsäure ein. Die Reaction tritt bei Siedehitze ein, wobei auch die Lösung der Säure erfolgt. Die Reaction verläuft, ohne dafs man nach dem Beginne derselben zu erwärmen braucht. Die verdampfte Lösung gab eine krystallinische Nitrosäure, die in gelben Krystallen auskrystallisirte; doch war die Hauptmasse der angewandten Oxybenzuraminsäure in harzige Producte umgewandelt.

Die Oxybenzuraminsäure treibt mit Leichtigkeit die Kohlensäure aus den kohlensauren Salzen. Die Salze der Oxyben-

zuraminsäure haben die größte Aehnlichkeit mit den Salzen der Hydantoïnsäure, was Krystallisationsfähigkeit und Löslichkeit in Wasser betrifft; sie sind sämmtlich in Wasser löslich, die schwerlöslichsten sind das Bleisalz und das Silbersalz.

Kaliumsalz, $C_6H_4[NH(CO.H_2N)].CO_2K$, wird erhalten durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Kalium. Aus der Lösung, die beim Stehen gelblich wird, scheidet sich über Schwefelsäure das Salz in sehr undeutlichen Formen. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure hat es bei 100° 1,89 pC. an Gewicht verloren. Im Wasser ist es äufserst leicht löslich.

0,5305 Grm. gaben 0,204 K_2SO_4.

	Berechnet		Gefunden
$C_8H_7N_2O_3$	179	82,11	—
K	39	17,89	17,23
	218	100,00.	

Ammoniumsalz. — Wird eine starke Ammoniaklösung auf die trockene Säure getröpfelt, so entsteht eine Lösung, die alsbald zu einer krystallinischen Masse erstarrt und aufserordentlich leicht in Wasser löslich ist. Die wässerige Lösung giebt beim Verdampfen über Schwefelsäure vollkommen weifse, aber undeutliche Krystalle. Beim Erhitzen auf 100° hat das Salz 9,8 pC. an Gewicht verloren, was mehr als 1 Molecul Wasser (8,39 pC.) entspricht und nur dem entweichenden Ammoniak zugeschrieben werden kann. Dieser Umstand hat mich von der Analyse abgehalten: vermuthlich ist die Formel des krystallisirten Salzes $C_6H_4[NH(CO.H_2N)].CO_2.NH_4 + H_2O$.

Das *Baryumsalz* ist sehr leicht in Wasser löslich. Beim Verdampfen über Schwefelsäure giebt es zunächst eine gummiartige Masse, die nachher steinhart wird und Risse bekommt. An freier Luft bleibt es einige Wochen gummiartig und gesteht endlich zu einer steinharten warzigen Masse.

Das *Magnesiumsalz* gleicht dem Baryumsalz.

Calciumsalz, 2 $(C_8H_7N_2O_3)$.Ca + 4 H_2O, ist characteristisch. Es ist auch leicht in Wasser löslich, krystallisirt daraus in Nadeln, die zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind. Krystallisationswasser wird bei 100° fortgelassen.

0,3225 Grm. wasserfreien Salzes gaben 0,0465 CaO.

	Berechnet		Gefunden
2 $(C_8H_7N_2O_3)$	358	89,95	—
Ca	40	10,05	10,29
	398	100,00.	

1,155 Grm. lufttrockenen Salzes gaben bei 100° 0,1755 H_2O aus.

	Berechnet		Gefunden
2 $(C_8H_7N_2O_3)$.Ca	398	84,64	—
4 H_2O	72	15,36	15,19
	470	100,00.	

Bleisalz, 2 $(C_8H_7N_2O_3)$.Pb + 2 H_2O, ist ebenfalls für die Oxybenzuraminsäure characteristisch. Essigsaures Blei giebt mit einem oxybenzuraminsauren Salze einen weifsen Niederschlag, welcher in siedendem Wasser löslich ist und beim Erkalten in krystallinischen Flocken sich ausscheidet. Characteristisch ist für das Bleisalz die Eigenschaft, in kochendem Wasser zu schmelzen. Diese Eigenschaft macht die eben beschriebene Darstellungsweise unvortheilhaft, da beim Umkrystallisiren der geschmolzene Antheil des Salzes verloren geht. Vortheilhafter ist es, von dem kohlensauren Blei und freier Oxybenzuraminsäure auszugehen und die Reaction bei Siedehitze zu vollbringen. Beim Erkalten scheidet sich das Bleisalz aus; eine vollständigere Ausscheidung wird durch Alkohol bedingt. Die beiden Molecule Krystallisationswasser entweichen bei 110°.

0,4055 Grm. wasserfreien Salzes gaben 0,5025 CO_2 und 0,096 H_2O.

0,498 Grm. wasserfreien Salzes gaben 0,2695 $PbSO_4$.

	Berechnet		Gefunden
C_{16}	192	33,96	33,79
H_{14}	14	2,47	2,63
Pb	207,4	36,68	36,99
N_4	56	9,90	—
O_6	96	16,99	—
	565,4	100,00.	

1,011 Grm. lufttrockenen Salzes gaben 0,0675 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
$2\,(C_8H_7N_2O_3).Pb$	565,4	94,02	—
$2\,H_2O$	36	5,98	6,67
	601,4	100,00.	

Das Bleisalz ist in schwacher Essigsäure löslich; aus solcher Lösung scheidet sich bald die Oxybenzuraminsäure in vollkommen weifsen Nadeln aus.

Das *Silbersalz*, $C_6H_4[NH(CO\,.\,H_2N)]\,.\,CO_2Ag$, wird durch wechselseitige Zersetzung aus dem Silbernitrat und einem oxybenzuraminsauren Salz erhalten. Der käsige Niederschlag wird unter Wasser alsbald krystallinisch. Aus sehr schwachen Lösungen erhält man krystallinische Blättchen. Das Salz ist löslich in siedendem Wasser, wobei aber eine partielle Zersetzung eintritt. Licht wirkt auf das trockene Salz ziemlich stark ein.

0,3075 Grm. gaben 0,3695 CO_2 und 0,0745 H_2O (das Salz war durch Licht violett gefärbt, daher ein zu niedriger Kohlenstoffgehalt).

0,289 Grm. gaben 0,133 AgCl und 0,0085 Ag (die Bestimmung des Silbers als AgCl wurde wegen der grofsen Schwierigkeit, die Kohle zu verbrennen, vorgenommen).

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	33,45	32,77
H_7	7	2,43	2,69
Ag	108	37,63	37,57
N_2	28	9,75	—
O_3	48	16,74	—
	287	100,00.	

Durch Einwirkung des Cyans auf eine alkoholische Lösung der Amidobenzoësäure haben Griefs und Leibius*) die Verbindung $C_7H_5(H_2N)O_2 . 2 CN$ bekommen. Im Jahre 1866 hat Griefs**) aus dieser Verbindung vermittelst Salzsäure die Säure $C_{16}H_{16}N_2O_8$ erhalten, von der er nur sagt, dafs sie aus Alkohol und Aether, in denen sie leicht löslich sei, in Nadeln und Blättchen krystallisire, ein körniges Barytsalz und einen krystallinischen Niederschlag des Silbersalzes gebe. Im Jahre 1867 verändert Griefs***) diese Angabe so, dafs die Säure nicht aus der Verbindung $C_7H_5(NH_2)O_2 . 2 CN$, sondern aus $C_{20}H_{30}N_4O_9$, auch einem Producte der Einwirkung des Cyans auf die Amidobenzoësäure, entstehe. Nach meiner vorläufigen Mittheilung †) über die Einwirkung des cyansauren Kaliums auf die Amidobenzoësäure hat Griefs ††) auch seine letzte Mittheilung dermafsen verändert, dafs er die Formel $C_{16}H_{16}N_2O_8$ seiner Säure als falsch verwirft (es war keine Stickstoffbestimmung ausgeführt) und nun die mit der Oxybenzuraminsäure identische Formel $C_8H_8N_2O_3$ für seine Säure aufstellt. Griefs spricht sogar von der Identität der beiden Säuren. Meinerseits kann einstweilen die Frage nicht entschieden werden, da Griefs seine Säure zu unvollständig beschrieben hat und seine Data zu oft verificirte; ich bemerke blofs, dafs, was Löslichkeit in Aether und Alkohol sowie das Barytsalz betrifft, zwischen den beiden Säuren Verschiedenheiten stattfinden, die vielleicht wegfallen werden, wenn Griefs ausführlicher seine Säure beschreiben wird. Auf diese Frage werde ich noch gelegentlich zurückkommen.

---

*) Diese Annalen CXIII, 332.

**) Zeitschrift für Chemie, N. F., II, 35.

***) Daselbst III, 533.

†) Daselbst IV, 275.

††) Daselbst IV, 389.

Oxybenzoylharnstoff, $C_6H_4[N(CO.H_2N)].CO$.

Oxybenzoylharnstoff entsteht beim Erhitzen der Oxybenzuraminsäure längere Zeit auf 200°. Diese Versuche wurden, theils um einen Uebergang von den Uraminsäuren in entsprechende Ureïde aufzufinden, theils um weitere Anhaltspunkte zur Erkenntnifs der Identität der Oxybenzuraminsäure mit der Griefs'schen Säure zu gewinnen, ausgeführt.

Bei Einwirkung hoher Temperatur auf die Oxybenzuraminsäure findet eine ziemlich complicirte Reaction statt. Wasser wird ausgeschieden; sodann, bei hinlänglicher Quantität der Oxybenzuraminsäure (beispielsweise schon bei 5 Grm.), bemerkt man Ammoniakentwickelung und Bildung eines krystallinischen Sublimats. Diese letzteren, Nebenproducte der Reaction, machen eine genaue Bestimmung des beim Erhitzen stattfindenden Gewichtsverlustes unmöglich. Um zu sehen, bei welcher Temperatur die Reaction verläuft und wie grofs annähernd der Gewichtsverlust ist, mag folgender Versuch dienen :

0,8575 Grm. entwässerter Oxybenzuraminsäure haben an Gewicht verloren bei :

160°	0,013	Bei jeder der angegebenen Temperaturen wurde eine Stunde lang erhitzt.
180° bis 184°	0,080	
184° bis 195°	0,067	

Von dem zurückgebliebenen Product, welches 0,6975 Grm. wog, wurden 0,437 Grm. genommen. Diese verloren bei weiterem Erhitzen von 190° bis 195° consecutiv 0,0185; 0,0035; 0,009 Grm., wobei jedes Mal wieder eine Stunde lang erhitzt wurde. Nach drei Stunden wurde der Versuch aufgegeben : vollständiger Gewichtsverlust = 25,79 pC. Bei Versuchen in gröfserem Mafsstabe wurde die Oxybenzuraminsäure bei 195° während drei Stunden erhitzt, wobei der Gewichtsverlust zwischen 26 und 30 pC. schwankte.

Das Product, das man bei der Reaction erhält, ist in Wasser und Alkohol vollkommen unlöslich, aber löslich in alkalischen Flüssigkeiten. Ammoniak löst es unter Zurücklassen eines unlöslichen Rückstandes. Die kochende ammoniakalische Lösung mit Salzsäure gefällt giebt einen voluminösen, amorphen, weifsen, etwas röthlichen Niederschlag, der sich nicht gut auswaschen läfst. Die Fällung mit Salzsäure ist eine vollständige; im Filtrat bleibt keine organische Substanz. Griefs sagt, der Niederschlag bestehe aus mikroscopischen Nadeln; die Nadeln habe ich auch erhalten, stets aber nur bei Versuchen in Reagensröhren und nicht allemal, so dafs ich die Bedingungen ihrer Entstehung nicht bemerken konnte. Die amorphe Verbindung ist für die Analyse völlig untauglich, so dafs ich zu ihrer Formel durch das Studium der Reactionen und Zersetzungsproducte zu gelangen dachte. Auch hier wurde aber die endgültige Bestimmung der Formel nicht erzielt. Die gegebene Formel $C_8H_6N_2O_2$ scheint mir die *wahrscheinlichste* für diese Verbindung, und ihre Entstehung aus der Oxybenzuraminsäure interpretirt sich durch die Gleichung :

$$C_8H_8N_2O_3 = C_8H_6N_2O_2 + H_2O.$$

Barytverbindung. Griefs bemerkt, dafs die ammoniakalische Lösung des Oxybenzoylharnstoffs mit Chlorbaryum einen weifsen Niederschlag der Barytverbindung gebe. Die Entstehung der Barytverbindung ist nicht so einfach, sie erfordert einige Cautelen. Diese Barytverbindung wird nämlich durch einen Ueberschufs von Ammoniak zersetzt, so dafs man vor dem Fällen mit Chlorbaryum aus der ammoniakalischen Lösung des Oxybenzoylharnstoffs das Ammoniak durch Sieden möglichst entfernen mufs. Die Barytverbindung ist ein weifser amorpher Niederschlag, welcher immer etwas kohlensaures Baryum enthält, von welchem er nicht zu befreien ist; sogar höchst verdünnte Essigsäure zersetzt die Verbindung. Die

Analyse gab Zahlen, die der Formel $(C_8H_5N_2O_3)_2Ba + 3H_2O$, so wie zu erwarten war, nur annähernd entsprachen.

0,171 Grm. gaben beim Erhitzen auf 120° 0,0165 H_2O.

0,155 Grm. wasserfreier Substanz gaben 0,0815 $BaSO_4$.

	Berechnet		Gefunden
$(C_8H_5N_2O_3)_2Ba$	459	89,48	—
$3H_2O$	54	10,52	9,64
	513	100,00	
$2(C_8H_5N_2O_3)$	322	70,16	—
Ba	137	29,84	30,91
	459	100,00.	

Die *Silberverbindung* ist ein weifser amorpher, am Licht violett werdender Niederschlag; zu deren Darstellung wird der Oxybenzoylharnstoff vermittelst Essigsäure aus der ammoniakalischen Lösung abgeschieden. Der Silbergehalt gefunden entsprechend der Formel $C_8H_5AgN_2O_3$.

0,3285 Grm. verloren Nichts beim Erwärmen auf 110° und gaben 0,133 Silber.

	Berechnet		Gefunden
$C_8H_5N_2O_3$	161	59,86	—
Ag	108	40,14	40,48
	269	100,00.	

Die Unzulänglichkeit dieser Data zur Formelbestimmung des Oxybenzoylharnstoffs hat mich zum Studium der Reactionen dieser Verbindung bewogen, und die Frage wäre gelöst, falls ein glatter Uebergang vom Oxybenzoylharnstoff zur Oxybenzuraminsäure beobachtet werden könnte. Die Versuche gaben nicht die gewünschte Antwort, da man zur Reaction kein Barytwasser anwenden konnte. Oxybenzoylharnstoff löst sich nicht in Barytwasser, vermuthlich weil die Barytverbindung, die sich zunächst bildet, in Barytwasser unlöslich ist. Der Versuch wurde mannigfach abgeändert. Der Oxybenzoylharnstoff wurde in möglichst wenig Kalilauge oder Ammoniak und mit Barytwasser zum Sieden erhitzt —

in allen Fällen schied sich aber die unlösliche Barytverbindung aus, auf welche Barytwasser keine Einwirkung ausübt. Aetzkali, in starker Lösung (wie unten ausführlich beschrieben), bewirkt das Zerfallen der Verbindung.

In der Zeitschrift f. Ch. N. F. Bd. IV, S. 65 verändert Griefs die Formel $C_8H_6N_2O_2$, die früher von ihm für den Oxybenzoylharnstoff angenommen wurde, nach neu ausgeführter Stickstoffbestimmung in die Formel $C_{15}H_{12}N_2O_5$. Wenn wir mit identischen Verbindungen zu thun haben, halte ich, wegen vollständiger Untauglichkeit der Verbindungen für die Analyse, die Formelbestimmung auf diese Weise für unmöglich. Da auch das Studium der Reactionen mich nicht zum gewünschten Ziele führte, so halte ich die Formel $C_8H_6N_2O_2$, wie schon oben bemerkt, einstweilen für die wahrscheinlichste. Ich bemerke noch, dafs zuerst Griefs den Oxybenzoylharnstoff als Cyanamidobenzoësäure, $C_7H_4(CN)(NH_2)O_2$, jetzt als $C_{15}H_{12}N_2O_5$, als ein Homologes der Azooxybenzoësäure, $C_{14}H_{10}N_2O_5$, betrachtete. Es mag dahin gestellt bleiben, ob eine *Azooxyverbindung* mit einer unpaaren Kohlenstoffatomenzahl existiren kann?

Oxybenzuramid, $C_6H_4[NH(CO.H_2N)].CO.H_2N$.

Cyansaures Kalium wirkt schon in der Kälte auf die chlorwasserstoffsaure Verbindung des Amidobenzamids gut ein. Beim Zusammengiefsen äquivalenter Mengen der genannten Verbindungen in starken Lösungen sieht man bald krystallinische Schuppen sich ausscheiden, und in solcher Menge, dafs die ganze Flüssigkeit erstarrt. Diese Krystalle sind das Oxybenzuramid, welches durch Krystallisationen aus Wasser gereinigt wird.

0,2215 Grm. gaben 0,4365 CO_2 und 0,1105 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	53,63	53,74
H_9	9	5,02	5,54
N_3	42	23,46	—
O_2	32	17,89	—
	179	100,00.	

Das Oxybenzuramid ist in Wasser und Weingeist in der Kälte schwer löslich, in kochendem bei Weitem besser. Eine kochende gesättigte wässerige Lösung, welche vollkommen neutral reagirt, scheidet beim Erkalten sehr dünne Schuppen und breite Tafeln aus; die Krystalle sind sehr weich und bilden nach dem Trocknen eine krystallinische Masse mit starkem Silberglanz. Aus sehr schwachen Lösungen von cyansaurem Kalium und chlorwasserstoffsaurem Amidobenzamid scheidet es sich in langen Nadeln aus, indem seine Bildung sehr langsam erfolgt. Aus weingeistigen Lösungen krystallisirt das Oxybenzuramid in derselben Form.

Bei hoher Temperatur ist Oxybenzuramid sehr beständig und kann lange auf 150° erhitzt werden ohne den geringsten Gewichtsverlust zu erleiden. In einer Proberöhre erhitzt schmilzt es, wobei Ammoniak- und ein cyanartiger Geruch auftreten und eine geschmolzene, in Wasser unlösliche, in alkalischen Lösungen kaum lösliche Masse gebildet wird.

Das einfache Verhältnifs, das zwischen den Formeln des Oxybenzuramids und des Oxybenzoylharnstoffs stattfindet, liefs mich hoffen, das erstere in den zweiten überzuführen. Ginge die Reaction glatt, so wäre die Formel für den Oxybenzoylharnstoff festgestellt. Ich wollte durch Salzsäuregas die Ausscheidung des Ammoniaks aus dem Oxybenzuramid bewirken, folgender Gleichung gemäfs :

$$C_6H_4\{NH(CO.H_2N)\}.CO.H_2N + HCl = C_6H_4\{N(CO.H_2N)\}CO + NH_4Cl.$$

Salzsäuregas wirkt bei etwa 130° bis 135° auf Oxybenzuramid ein. Ein quantitativer Versuch zeigte indessen, dafs

weniger Salzsäure, als obige Gleichung erfordert, absorbirt wird. 0,484 Grm. Oxybenzuramid haben 0,0485 Salzsäure, also etwas mehr als 10 pC., absorbirt, während nach der Gleichung die absorbirte Salzsäure etwa 20 pC. ausmachen müfste. Es entstand eine scheinbar geschmolzene, blasige Masse, die sich in kaltem Wasser nicht löste und an dieses nur ziemlich viel Chlorammonium abgab. In heifsem Wasser und Ammoniak ist die Masse kaum löslich; nur schwache Kalilauge und diese erst nach längerem Kochen löst den Körper auf und läfst ihn, nach Zusatz einer Säure, in Flocken fallen. Ob der Körper mit Oxybenzoylharnstoff identisch ist, kann ich einstweilen nicht bestimmen.

Beim Kochen des Oxybenzuramids mit cyansaurem Kalium tritt keine Veränderung ein.

Uebergänge in Oxybenzuraminsäure. Oxybenzuramid zeigt die Eigenschaften der Amide, durch Säuren und bei vorsichtiger Einwirkung der Alkalien in die Oxybenzuraminsäure überzugehen. Zu diesem Zweck sind Chlorwasserstoffsäure und Barytwasser besonders geeignet; andere Säuren gaben nicht so scharfe Resultate; starke Kalilauge, wie weiter gezeigt wird, zersetzt die Verbindung vollständig.

Wird eine wässerige Lösung des Oxybenzuramids mit Chlorwasserstoffsäure etwa eine halbe Stunde gekocht, sodann die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft, so ist das Oxybenzuramid vollkommen in Oxybenzuraminsäure übergegangen. Aus der trockenen Masse zieht kaltes Wasser Chlorammonium aus, es hinterbleibt die sogar in heifsem Wasser schwer lösliche Oxybenzuraminsäure; aus kochendem Wasser umkrystallisirt schied sie sich in kleinen Nadeln aus. Zur Feststellung ihrer Entstehung wurde eine Krystallwasserbestimmung und eine Silberbestimmung im Silbersalze vorgenommen.

0,338 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0,032 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
$C_8H_8N_2O_3$	180	90,91	—
H_2O	18	9,09	9,46
	198	100,00.	

Die von dieser Bestimmung rückständige Säure wurde in das Silbersalz übergeführt.

0,24 Grm. gaben 0,0905 Silber.

	Berechnet		Gefunden
$C_8H_7N_2O_3$	179	62,37	—
Ag	108	37,63	37,71
	287	100,00.	

Beim Kochen mit Barytwasser wird aus dem Oxybenzuramid sogleich Ammoniak entwickelt; nach beendigter Reaction fällt chlorwasserstoffsäure Oxybenzuraminsäure, die nach einer Krystallisation aus Wasser vollkommen rein ist.

Anisuraminsäure, $C_6H_3[NH(CO.H_2N)](CH_3O).CO_2H$.

Wird zu einer starken kalten Lösung chlorwasserstoffsaurer Anisaminsäure eine äquivalente Menge cyansauren Kaliums, in wenig Wasser gelöst, hinzugegeben, so wird die Anisuraminsäure als weifser amorpher Niederschlag ausgefällt. Gereinigt wird sie durch Krystallisation aus Wasser.

Die Anisuraminsäure ist in kaltem Wasser fast vollkommen unlöslich, in kochendem löst sie sich schwer (braucht 2000 Theile etwa) und krystallisirt daraus in zarten weifsen Nadeln. Die Krystalle enthalten kein Krystallisationswasser. Die Säuren fällen aus den Lösungen anisuraminsaurer Salze die Säure amorph.

Das *Calciumsalz* scheidet sich in weifsen, sternförmig gruppirten Nadeln aus, wenn man zu einer siedenden Lösung anisuraminsauren Ammoniaks Chlorcalcium zugiebt und rasch filtrirt; die Krystalle erfüllen die ganze Flüssigkeit. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $(C_9H_9N_2O_4)_2Ca + 7H_2O$.

0,18 Grm. lufttrockenen Salzes gaben bei 120° 0,038 H_2O aus.

0,141 Grm. wasserfreien Salzes gaben 0,016 CaO.

	Berechnet		Gefunden
$(C_9H_9N_2O_4)_2$	418	91,27	—
Ca	40	8,73	8,10
	458	100,00	
$(C_9H_9N_2O_4)_2Ca$	458	78,43	—
$7\,H_2O$	126	21,57	21,11
	584	100,00.	

Ueber die Nichtgleichwerthigkeit der Amidogruppen, NH_2, *in der Oxybenzuraminsäure und deren Derivate, sowie in der Hydantoïnsäure.*

Die substituirten Harnstoffe, welche die sogenannte Harnsäuregruppe bilden, sind bislang fast ausschliefslich in der Weise untersucht worden, dafs man die Metamorphosen des in den Harnstoff eingeführten Säureradicals studirte. Baeyer, der in der erwähnten Richtung Vieles geleistet hat, liefs die andere Seite der Reactionen der zusammengesetzten Harnstoffe, nämlich die Fixirung des Wassers theils beim Uebergang der Ureïde in Uraminsäuren, theils bei der völligen Spaltung der Ureïde, fast vollkommen unberücksichtigt. Sowohl die erste als die zweite Reaction verlaufen bei den verschiedenen Ureïden unter sehr verschiedenartigen Bedingungen, so dafs die Classification der Ureïde nach Baeyer von dieser Seite kaum gerechtfertigt erscheint. Ich erwähne, dafs die Hydantoïnsäure aus dem entsprechenden Ureïd, dem Hydantoïn, nur durch sehr langes Kochen mit Barytwasser entsteht; Alloxan hingegen giebt schon beim schwachen Erwärmen mit Barytwasser Alloxansäure; Parabansäure endlich wird in die Oxalursäure durch Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur übergeführt. Eben so bei Spaltung der Ureïde in Säuren und Elemente des Harnstoffs.

Bei einigen wird, diese Reaction schon durch Wasser, bei der Mehrzahl der anderen durch Barytwasser, und bei den wenigen Ureïden, die dem letzteren Reagens widerstehen, durch Alkalien bewirkt. Sämmtlicher Stickstoff scheidet sich als Ammoniak aus. In Anbetracht der Wichtigkeit, sowie gar mannigfaltiger Bedingungen dieser Reaction schien es geboten, bei ihr zu verweilen und die Bedingungen festzustellen, bei denen Oxybenzuraminsäure und Derivate Wasser fixiren. Da sie aus Amidosäuren entstanden sind, war es um so mehr nöthig, zu erforschen, ob die Amidogruppe der Amidobenzoësäure ihren chemischen Character verloren hat, oder nicht. Der Versuch zeigt, dafs bei diesen Verbindungen nicht sämmtlicher Stickstoff sich als Ammoniak ausscheidet, sondern theilweise wieder Amidosäuren bildet. Diese Reaction, zum erstenmale bei den Ureïden wahrgenommen, giebt, wie mir scheint, den Schlüssel zur Erklärung der so mannigfachen Bedingungen, unter denen die Ureïde Wasser fixiren.

Amidobenzoësäure aus Oxybenzoylharnstoff. Oxybenzoylharnstoff wird leicht von starker Kalilauge gelöst (bei diesen, sowie auch bei den folgenden Versuchen wurde Verbrennungslauge angewandt: — 1 Th. Aetzkali, 2 Th. Wasser). Beim Kochen dieser Lösung fällen Säuren zunächst Flocken von Oxybenzoylharnstoff aus; bei fortgesetztem Sieden werden immer weniger Flocken ausgeschieden, und die Reaction ist beendigt, wenn keine Fällung mehr stattfindet. Während des Siedens entweicht fortwährend Ammoniak. Wird nun nach beendigter Reaction der Lösung ein Ueberschufs rauchender Salzsäure zugegeben, so scheiden sich beim Erkalten Nadeln, gewöhnlich mit Krystallen von Chlorkalium, aus. Die durch Krystallisationen aus Wasser, unter Zusatz rauchender Salzsäure, gereinigten Krystalle gaben bei der Analyse Zahlen, die dem chlorwasserstoffsauren Salz der Amidobenzoësäure entsprachen.

0,1765 Grm. gaben 0,316 CO_2 und 0,084 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	48,42	48,82
H	4,61	5,28.

Die Anwesenheit der Salzsäure wurde qualitativ ermittelt. Dieses chlorwasserstoffsaure Salz wurde in das Bleisalz übergeführt, dessen Eigenschaften mit dem amidobenzoësauren Blei übereinstimmten *). In kochendem Wasser schwer löslich, schied es sich beim Erkalten in flachen Nädelchen aus, bei langsamer Krystallisation in breiten Täfelchen (die Mutterlaugen gaben beim Verdampfen auf dem Wasserbade das Salz mit anderer Krystallform). Eine Bleibestimmung gab mit amidobenzoësaurem Blei übereinstimmende Zahlen.

0,212 Grm. bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,135 $PbSO_4$.

	Berechnet		Gefunden
$2[C_7H_4(NH_2)O_2]$	272	56,8	—
Pb	207	43,2	43,5
	479	100,0.	

Der einzige Unterschied zwischen diesem Salze und dem von Hübner und Biedermann beschriebenen bestand darin, dafs ersteres beim Erhitzen auf 200° an Gewicht verlor (einmal 1,6 pC., das anderemal 2,17 pC.); ich bemerke aber, dafs Hübner und Biedermann vor dem Erwärmen ihr Salz über Schwefelsäure getrocknet haben.

Nachdem die Entstehungsweise der Amidobenzoësäure erkannt war, wurde zu ihrer Ausscheidung ein besserer Weg eingeschlagen. Nach erschöpfter Wirkung von Kalilauge wurde der Ueberschufs der letzteren durch Essigsäure abgestumpft und die Flüssigkeit mit essigsaurem Kupfer gefällt. Es entstand ein grüner, in Wasser und Essigsäure unlöslicher, in Mineralsäuren sich lösender Niederschlag von

*) Hübner und Biedermann, diese Annalen CXLVII, 263.

amidobenzoësaurem Kupfer. Durch Schwefelwasserstoff abgeschieden wurde die Amidobenzoësäure in characteristischen Warzen erhalten. Das schwefelsaure Salz krystallisirte in langen atlasglänzenden Nadeln. Das Barytsalz erwies sich ebenfalls mit dem amidobenzoësauren Baryum vollkommen identisch. Die genannten Verbindungen sind für die Amidobenzoësäure so characteristisch, dafs keine Analyse ausgeführt wurde.

Die Zersetzung des Oxybenzoylharnstoffs erfolgt nach der Gleichung :

$$C_6H_4[N(CO.H_2N)].CO + 3KHO = C_6H_4(NH_2).CO_2K + K_2CO_3 + NH_3.$$

Amidobenzoësäure aus der Oxybenzuraminsäure und Oxybenzuramid. Die Reaction mit Kalilauge verläuft genau so, wie eben beschrieben wurde. Es entweicht Ammoniak und die Beendigung der Ammoniakentwickelung ist ein Zeichen, dafs die Reaction zu Ende ist (es hält jedoch ziemlich schwer, auf diese Weise das Ende der Reaction gut zu erkennen). Arbeitet man mit ganz reinen Verbindungen, so bekommt man Lösungen, die sich nur vorübergehend färben und beim Erkalten zu einer vollkommen weifsen Masse gestehen. Die Ausscheidung und die Qualificirung der Amidobenzoësäure wurde wie im vorigen Falle ausgeführt. Mit diesen Verbindungen habe ich den Versuch quantitativ geführt, wenngleich die Schwierigkeit, das Ende der Reaction zu erkennen, sowie die unter diesen Bedingungen mögliche partielle Zersetzung der Amidobenzoësäure, keine guten Zahlen versprachen.

1,328 Grm. Oxybenzuramid gaben 0,5145 amidobenzoësaures Kupfer, was etwas weniger als 50 pC. der theoretisch nöthigen Menge ausmacht.

Da Oxybenzuramid so leicht in die Oxybenzuraminsäure übergeht, läfst sich die Einwirkung von Aetzkali durch eine einzige Gleichung darstellen :

$$C_6H_4[NH(CO.H_2N)].CO_2H + 2KHO = C_6H_4(NH_2).CO_2H + K_2CO_3 + NH_3.$$

Die beschriebene Reaction scheint mir in mancher Hinsicht wichtig. In den Amidverbindungen der Säure sehen wir die Amidogruppe, NH_2, mit zwei wesentlich verschiedenen Eigenschaften auftreten, je nachdem sie das Hydroxyl im Kohlensäurerest oder im Kohlenwasserstoff vertritt. Diese, die alkoholische Amidogruppe, wird unter anderem durch die Beständigkeit gegen Alkalien characterisirt; jene, die saure Amidogruppe, durch ihren leichten Uebergang in Ammoniak unter Fixirung von Wasser. Da in der Oxybenzuraminsäure und ihren Derivaten die beiden Amidogruppen sich in dieser Hinsicht ungleich verhalten, müssen wir annehmen, dafs sie ungleichwerthig sind, die eine mit den Eigenschaften der Amidogruppe der Amidobenzoësäure (alkoholische Amidogruppe), die andere mit denen der Säureamide begabt.

Da die Existenz der alkoholischen Amidogruppe in einer Harnstoffverbindung fast zum erstenmale *) beobachtet wurde, hielt ich für nöthig, die Eigenschaften der Oxybenzuraminsäure mit denen der Hydantoïnsäure zu vergleichen, obgleich die Frage über Analogie dieser Säuren auch im Voraus affirmativ beantwortet werden konnte. Griefs **) hat unlängst eine Entstehungsweise seiner Säure $C_8H_8N_2O_3$, die vermuthlich Oxybenzuraminsäure ist, beschrieben, die zum Prototyp die Heintz'sche Methode der Hydantoïnsäure hat. Wie die Hydantoïnsäure aus Harnstoff und Glycocoll, so wird auch die Oxybenzuraminsäure aus Harnstoff und Amidobenzoësäure gebildet. Indessen, da die Frage mir zu wichtig erscheint, habe ich für nöthig gehalten, die Spaltung der Hydantoïnsäure in Glycocoll zu versuchen.

---

*) Strecker hat unlängst die Entstehung von Glycocoll aus der Harnsäure durch Jodwasserstoff beschrieben. Zeitschrift für Chemie 1868, 216.

**) Berliner Berichte. Febr. 1869, S. 47.

Glycocoll aus der Hydantoïnsäure. Die Hydantoïnsäure wurde nach Baeyer aus der Alloxansäure dargestellt. Da mir nur eine geringe Quantität zur Verfügung stand, habe ich zur Untersuchung der Spaltungsproducte eine andere Methode gewählt, die sich muthmafslich dazu besser eignete. Die Reaction wurde mit Jodwasserstoff vorgenommen und die Bedingungen so gehalten, dafs keine weitere Zersetzung des gebildeten Glycocolls stattfinden konnte. Wie bekannt, wirken Alkalien und wässerige Wasserstoffsäuren in gleicher Weise auf die Amide der Säuren, weshalb ich glaube, dafs man aus diesem Versuch dieselben Folgerungen machen kann, wie aus dem vorhergehenden.

Die Gleichung, nach der die Reaction von Statten geht, ist die folgende :

$$CH_2[NH(CO.H_2N)].CO_2H + HJ + H_2O = CH_2[NH_2].CO_2H + CO_2 + NH_4J.$$

Hydantoïnsäure wurde mit rauchender Jodwasserstoffsäure während 20 Stunden auf 160° bis 170° erwärmt. Beim Oeffnen der Röhre entwich Kohlensäure; der Druck in der Röhre war ziemlich grofs. Der braune Röhreninhalt enthielt Krystalle von Jodammonium; er wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt, mit Wasser verdünnt und durch kohlensaures Blei die freie Jodwasserstoffsäure neutralisirt. Beim Kochen mit Bleioxydhydrat entwich viel Ammoniak; nachdem die Ammoniakentwickelung aufgehört, wurde aus der Lösung das Blei vermittelst Schwefelwasserstoff weggeschafft. Da die Menge des erwarteten Glycocolls nicht grofs sein konnte, wurde das Filtrat vom Schwefelblei sofort mit Kupferoxydhydrat behandelt. Die lasurblaue Lösung gab beim Erkalten hellblaue Nadeln von Glycocollkupfer $(C_2H_4NO_2)_2Cu + H_2O$.

0,219 Grm. lufttrockenen Salzes gaben bei 100° 0,017 H_2O aus.

0,202 Grm. wasserfreier Substanz gaben 0,0745 CuO.

	Berechnet		Gefunden
$(C_2H_4NO_2)_2Cu$	211,5	92,17	—
H_2O	18	7,83	7,76
	229,5	100,00	
$2(C_2H_4NO_2)$	148	69,98	—
Cu	63,5	30,02	29,44
	211,5	100,00.	

Somit sind auch in der Hydantoïnsäure die beiden Amidogruppen ungleichwerthig. Werfen wir einen Blick auf die verschiedenen Darstellungsweisen der Hydantoïnsäure, so sehen wir, dafs die Einführung des Restes $CH_2.CO_2H$ der Glycolsäure eine Amidogruppe des Harnstoffs vollkommen modificirt und sie in eine alkoholische Amidogruppe verwandelt. Dafs in dem Rest $CH_2.CO_2H$, so wie im Rest $C_6H_4.CO_2H$ in der Oxybenzuraminsäure wirklich das Hydroxyl im Kohlensäurerest ist, zeigen die verschiedenen Bildungsweisen*) der Hydantoïnsäure und Oxybenzuraminsäure**).

---

*) Aufser der Reaction von Baeyer : Bildung der Hydantoïnsäure aus Bromacetylharnstoff. Man mufs annehmen, dafs zunächst, wie bei der Einwirkung des alkoholischen Ammoniaks auf Bromacetylharnstoff, sich Hydantoïn bildet :

$$CO(C_2H_2BrO)H_3N_2 - HBr = CO(C_2H_2O)H_2N_2,$$

sodann Fixation von Wasser und Entstehung der Hydantoïnsäure.

**) Die Annahme, dafs die Reste zweiatomiger Säuren, z. B. $CH_2.CO_2H$ und $C_6H_4.CO_2H$, in die Amide eingeführt, die Amidogruppe in die alkoholische verwandeln, wollte ich an dem Oxamid und Succinamid prüfen, konnte indessen kein Glycolylderivat bekommen. Dafs der Rest CH(HO).CO der Glycolsäure nicht eine derartige Veränderung hervorbringt, sehen wir am Glycolamid. Da die Zersetzung dieser Amide durch Alkalien mir nicht vollständig genug studirt schien, habe ich Malamid [?] mit Kalilauge zersetzt, dabei aber nur Ammoniak (0,576 Grm. Chloroplatinat gaben 0,215 Pt = 43,4 pC.; Platinsalmiak fordert 44,2 pC. Pt) und Milchsäure erhalten. Es entstanden keine zusammengesetzten Ammoniake, welche die Entstehung der Amidosäuren kennzeichnen konnten.

Classification und Formuliren der Ureïde.

Die Classification der Ureïde, wie sie Baeyer gegeben hat, in Ureïde, Uraminsäuren und Uramide ist nur auf die Metamorphosen im Säureradical des zusammengesetzten Harnstoffs basirt. Sie giebt keine Erklärung der so verschiedenen Eigenschaften z. B. der Uraminsäuren, auf die ich im vorigen Abschnitte aufmerksam gemacht habe. Die Existenz der alkoholischen Amidogruppe, die Stabilität dieser Verbindungen, sowie anderweitige Eigenschaften erklären sich weit besser, wenn man die Oxybenzuraminsäure, deren Derivate, die Hydantoïnsäure von den Amidosäuren selbst ableitet. Werden auch die übrigen Ureïde von den Amidoverbindungen der Säuren abgeleitet, so bewährt sich diese Anschauung für die meisten, zur Zeit erforschten Reactionen dieser Körper.

Wird der Carbaminsäurerest, $CO.H_2N$, in das Ammoniak eingeführt, so bekommen wir für den Harnstoff die Formel $H_2N(CO.H_2N)$, die am Besten die Reactionen dieses Körpers interpretirt. Führen wir denselben Carbaminsäurerest statt in das Ammoniak in die verschiedenen Amidverbindungen der Säuren ein, so bekommen wir für die Ureïde eine Vorstellung, die zur Erklärung der Eigenschaften dieser Verbindungen gut anwendbar ist. Die Classification der Ureïde wird somit auf die Classification der Amidverbindungen der Säuren zurückgeführt.

Für die bestbekannten Ureïde bekommen wir folgende Tabelle:

1. *Einbasische Säuren:*

$C_2H_3O.H_2N$ Acetamid	$C_2H_3O.NH(CO.H_2N)$ Acetylharnstoff
$C_4H_7O.H_2N$ Buttersäureamid	$C_4H_7O.NH(CO.H_2N)$ Butyrylharnstoff
$C_7H_5O.H_2N$ Benzamid	$C_7H_5O.NH(CO.H_2N)$ Benzoylharnstoff.

2. *Zweiatomig-einbasische Säuren:*

$CH_2[NH_2].CO_2H$ Glycocoll	$CH_2[NH(CO.H_2N)].CO_2H$ Hydantoïnsäure

$C_6H_4[NH_2].CO_2H$ Amidobenzoësäure	$C_6H_4[NH(CO.H_2N)].CO_2H$ Oxybenzuraminsäure
$CH_2[NH].CO$ *) Glycollimid	$CH_2[N(CO.H_2N)].CO$ Hydantoïn
$C_6H_4[NH].CO$ *) Oxybenzoësäureimid	$C_6H_4[N(CO.H_2N)].CO$ Oxybenzoylharnstoff
$C_6H_4[NH_2].CO.H_2N$ Amidobenzamid	$C_6H_4[NH(CO.H_2N)].CO.H_2N$ Oxybenzuramid.

3. *Zweibasische Säuren :*

$CO(NH_2).CO_2H$ Oxaminsäure	$CO[NH(CO.H_2N)].CO_2H$ Oxalursäure
$C_2O_2(NH_2).CO_2H$ Mesoxaminsäure	$C_2O_2[NH(CO.H_2N)].CO_2H$ Alloxansäure
$CO(NH).CO$ **) Oxalsäureimid	$CO[N(CO.H_2N)].CO$ Parabansäure
$C_2O_2(NH).CO$ **) Mesoxalsäureimid	$C_2O_2[N(CO.H_2N)].CO$ Alloxan
$CH_2.CO(NH).CO$ **) Malonsäureimid	$CH_2.CO[N(CO.H_2N)].CO$ Barbitursäure.

Da alle diejenigen Metamorphosen der Ureïde, die in der Veränderung im Säureradical bestehen, von vornherein durch die gegebenen Formeln gut interpretirt werden, wende ich mich zu denjenigen Reactionen, die in der Fixation von Wasser, theils zur Bildung der Uraminsäure, theils zur völligen Spaltung der Ureïde in Harnstoff und Säuren bestehen.

Die den einbasischen Säuren entsprechenden Ureïde zersetzen sich, wie die Amide selbst, leicht in Säuren und Elemente des Harnstoffs. Die beigegebenen Formeln erklären auch die andere an ihnen beobachtete Reaction : die Bildung von Säureamid und Cyanursäure. Die Ureïde, die den zweiatomigen Säuren entsprechen, sind hinsichtlich der Fixation

---

*) Diese beiden Imide sind unbekannt : bekannt sind indessen Lactiimid $C_2H_4[NH]CO$ und Leucinimid $C_5H_{10}[NH].CO$, vollkommen verschieden von den Imiden zweibasischer Säuren.

**) Auch diese Imide sind unbekannt : aus dieser Gruppe ist nur das Succinimid $C_2H_4.CO(NH).CO$ bekannt, welches zum Vergleich dienen kann.

des Wassers den ersteren entgegengesetzt; die Stabilität der alkoholischen Amidogruppe gegen Barytwasser sieht man deutlich in den Formeln. Die Ureïde der zweibasischen Säuren werden wieder leicht gespalten; wie wir sehen sind es Verbindungen, die den Aminsäuren und Imiden entsprechen, die ja selbst so leicht einer Zersetzung unter Fixation von Wasser unterliegen. Im Oxybenzuramid sieht man die beiden Formen der Amidogruppe : die saure wird leicht vom Barytwasser als Ammoniak abscheidbar.

Das erste Stadium derselben Reaction : Bildung der Uraminsäuren (nach Baeyer) aus ihr entsprechenden Anhydridverbindungen, das unter so verschiedenartigen Bedingungen verläuft, findet auch eine Erklärung. Hydantoïn wird durch langes Kochen mit Barytwasser in Hydantoïnsäure übergehen, da Glycolsäureimid $CH_2(NH), CO$, der Analogie mit seinen Homologen nach, schwer Wasser fixirt, während die Bildung der Oxalursäure und Alloxansäure, dem Uebergange der Imide zweibasischer Säuren in Aminsäuren entsprechend, durch schwache Einwirkung von Barytwasser für die Alloxansäure und von Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur für da Parabansäure leicht erfolgt.

Die Bildung der Salze wird theils auf Substitution des Metallwasserstoffs im Kohlensäurerest, theils des Wasserstoffs in der Amidogruppe zurückgeführt. Man mufs gestehen, dafs in letzterem Fall die Mangelhaftigkeit unserer Kenntnifs der Bedingungen, unter denen der Wasserstoff des Ammoniaks ersetzt wird und wie der Metallcharacter dieses Wasserstoffs verstärkt wird, die Interpretation dieser Erscheinungen bei den Ureïden sehr erschwert, obwohl sie auf die Bildung der Metallderivate der Imide zurückgeführt werden kann. Besonders ist das für die Barbitursäure der Fall; ich bemerke aber, dafs für diese Verbindung die Erklärung ihrer sauren Natur nicht gegeben wurde.

Ich unterlasse, von den dieser Anschauung nach möglichen Formen der Ureïde, sowie von den durch den Character der Amidogruppe bedingten zahlreichen Isomerieen, endlich von der Classification der einstweilen aufser dem System stehenden Ureïde und anderen mannigfachen Folgerungen zu sprechen, da es noch an Daten fehlt, diese Folgerungen und somit die ganze Anschauung zu controliren *).

Petersburg, Mai 1869.

Ueber Dichlorbromhydrin und seine Zersetzung durch Barythydrat;

von *Ad. Claus.*

In einer vor etwa $1^1/_2$ Jahren (diese Ann. CXLVI, 244) erschienenen Mittheilung veröffentlichte ich eine Untersuchung über die von Carius als *Propylphycit* und *Propylphycitsäure* angesprochenen Verbindungen, in welcher ich diese Körper als *Glycerinsäurealdehyd* und *Glycerinsäure* nachwies. — Carius hat hierauf (diese Ann. CXLVII, 120) eine Erwiederung publicirt, in der er die von seinen Angaben abweichenden Resultate meiner Untersuchungen dahin zu erklären sucht, dafs ich entweder in Folge der von mir abgeänderten *Darstellungsmethode* des gebromten Dichlorhydrins ein *anderes Bromsubstitutionsproduct* als er, oder dafs ich

*) Die Formeln, die ich gebe, sind den Structurformeln der Harnsäurederivate sehr nahe, wie sie Erlenmeyer (dessen Lehrbuch, S. 373 u. f.) und Strecker (Zeitschrift für Chemie 1868, 368) aufstellten, ohne indessen auf die Erklärung obiger Reactionen einzugehen.

auch vielleicht in Folge des veränderten *Zersetzungsverfahrens* ein anderes *Zersetzungsproduct* als seinen sogenannten Phycit erhalten hätte. Später ist dann von Wolff eine weitere Arbeit über den gleichen Gegenstand (diese Ann. CL, 28) veröffentlicht worden, in welcher namentlich die Existenz eines *Propylphycits*, wenn auch in ganz modificirtem Sinne, aufrecht erhalten werden soll. — Diesen Mittheilungen gegenüber habe ich mich veranlafst gesehen, zunächst, neben dem fortgesetzten Studium des Glycerinsäurealdehyds, die Untersuchungen über das Dichlorbromhydrin, namentlich über seine Darstellungs- und Zersetzungsmethoden, wieder aufzunehmen, und ich theile meine in dieser Hinsicht neuerdings erhaltenen Resultate, die übrigens meine früheren Angaben vollkommen bestätigen, im Folgenden kurz mit, ohne hier auf eine ausführliche Beleuchtung *) der von Carius ausgesprochenen Hypothesen einzugehen.

Zuerst war festzustellen, dafs das nach der von mir angegebenen Methode (Dichlorhydrin mit Brom und *Wasser* im zugeschmolzenen Rohre bei 100° C. zu behandeln) dargestellte Dichlorbromhydrin mit dem von Carius und Wolff durch Erhitzen von Dichlorhydrin mit wasserfreiem Brom erhaltenen Bromsubstitutionsproduct identisch sei. Der Versuch hat dieses aufs *Evidenteste* bewiesen : Vollkommen reines, genau bei 178° C. siedendes Dichlorhydrin wurde mit der entsprechenden Menge (2 Aeq.) absolut reinen und trockenen Broms gemischt, und von diesem Gemisch (es waren im Ganzen 100 Grm. Dichlorhydrin verwendet worden) wurde ein Theil für sich, genau wie es diese Annalen CL, 30 an-

---

*) Eine eingehende Besprechung der Carius'- und Wolff'schen Arbeiten sowie der Beziehungen derselben zu meinen Untersuchungen habe ich in den Berichten der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. B., Band V, Heft 2, S. 90 ff. gegeben.

gegeben ist, behandelt, ein anderer Theil dagegen ungefähr mit seinem halben Volum Wasser in Röhren eingeschmolzen und diese im Wasserbade erhitzt. In beiden Fällen verlief die Reaction ruhig und glatt; doch scheint mir die letztere Methode unbedingt die einfachere und bequemere zu sein, insofern man des Abkühlens der Röhre zur Condensation der Bromdämpfe (was doch kaum vollkommen zu erreichen ist) und des Durchleitens von trockener Kohlensäure zur Entfernung des Bromwasserstoffs überhoben ist und insofern aufserdem die Bromirung schon nach 6 bis 8 Stunden *vollständig* beendet ist. Es finden sich nach dieser Zeit in den Röhren zwei getrennte Schichten vor, von denen die untere, das Dichlorbromhydrin *), nur ganz schwach weingelb gefärbt ist, und beim Oeffnen der erkalteten Röhren zeigte sich kaum eine Spur von Druck. — Die auf beiden Wegen erhaltenen Producte habe ich nach dem Reinigen, das auf früher schon angegebene Weise geschah, *aufs Genaueste mit einander verglichen* und *in keiner Weise einen Unterschied zwischen ihnen auffinden können : Beide sind nicht ohne Zersetzung destillirbar und lösen sich in vielem Wasser vollkommen auf; diese Lösungen erleiden allmälig bei mittlerer Temperatur Zersetzung unter Annahme saurer Reaction, und liefern beim Behandeln mit Aetzbarytlösung in gleicher Weise, wie weiter unten gezeigt werden wird, das nämliche Zersetzungsproduct, während stets der früher von mir erwähnte süfsliche Geruch nach Elaylchlorür auftritt. Durch Zusatz einer geringen Menge Wasser lassen sich beide Producte leicht in das von* Wolff *beschriebene krystallisirte Hydrat überführen, und die Krystallformen der beiden so erhaltenen Präparate zeigen*

*) Auch in der oberen wässerigen Bromwasserstofflösung ist stets noch Dichlorbromhydrin gelöst; man braucht jedoch nur mit kohlensaurem Kali zu neutralisiren, um auch diesen Theil zur Abscheidung zu bringen.

eine so vollkommene Uebereinstimmung, dafs von einem Zweifel an der Identität derselben keine Rede sein kann. — Wenn also Wolff a. a. O. S. 30 sagt: „die Reaction (des Bromirens) geht auch .... vor sich, und zwar sehr ruhig und glatt, *wenn die Gegenwart von Wasser absolut ausgeschlossen ist*; ist Wasser zugegen, so tritt Zerlegung, resp. Oxydation der Verbindung ein, es entwickelt sich Kohlensäure u. s. w."; so kann ich mir diese Angabe nur so erklären, dafs für die betreffenden Versuche nicht blofs *wasserhaltige*, sondern überhaupt *unreine* Materialien zur Anwendung kamen. Eben so wenig Bezug auf die von mir angegebene Darstellungsmethode des Dichlorbromhydrins hat der Versuch Wolff's, in welchem er die Zersetzung des Dichlorbromhydrins beim Erhitzen mit Wasser studirte; denn für meine Reaction handelte es sich gar nicht um die Einwirkung des *Wassers* auf das *gebromte* Product, da sich in dem Mafse, als das letztere entsteht, eine immer concentrirter werdende Bromwasserstofflösung bildet, die beim Erhitzen, wenigstens im Wasserbade, *keine* bemerkbare Zersetzung bewirkt.

Eine zweite Frage, deren Entscheidung mir den Angaben Carius' gegenüber nothwendig erschien, war die, in wie weit die Art der Einwirkung des Barythydrates auf Dichlorbromhydrin auf die Zersetzung des letzteren influire. Dafs erhöhte Temperatur dabei möglichst zu vermeiden sei, weil sonst weitere Zerlegung erfolgt und braungefärbte Producte entstehen, darüber war kein Zweifel; allein Carius hatte die Vermuthung ausgesprochen (a. a. O. S. 123), dafs sich der von mir nachgewiesene Glycerinaldehyd namentlich bilden möge, wenn in *wässeriger* Lösung bei nur allmäligem Zusatz von Barythydrat gearbeitet würde, während sein sogenannter Propylphycit entstünde, wenn man *alkoholische* Barytlösung zur Zersetzung verwendete. Diese Vermuthung Carius'

hat sich durch den Versuch als *unbegründet* *) erwiesen; denn ich habe mit verschiedenem Material die Zersetzung durch Barythydrat in *alkoholischer*, in *wässeriger* und in *gemischten* Lösungen ausgeführt und stets das *gleiche Resultat* erhalten; ebenso ist es ohne Belang, ob man das Barythydrat *nach und nach* oder von vorneherein gleich im Ueberschufs zusetzt; wenn man nur zu grofse Concentration der Lösung und starkes Erwärmen vermeidet, so wird man *stets* eine entweder *gar nicht* oder *nur sehr wenig* gefärbte Flüssigkeit erhalten. Dabei tritt der erwähnte, an Elaylchlorür erinnernde Geruch *regelmäfsig* auf; aber *Oxalsäure* ist, vorausgesetzt, dafs man mit reiner Substanz arbeitete, *niemals* aufzufinden. Carius hat auf diesen Umstand, dafs ich schon bei meinen ersten Versuchen *keinmal Oxalsäure* erhalten habe, für seine Erwiederung, wie es scheint, besonderes Gewicht gelegt; denn er meint, *schon daraus allein folge mit Sicherheit*, dafs ich ein *anderes* Bromid unter Händen gehabt haben müsse, als er; und Wolff habe stets diese Säure als Barytsalz nachweisen können. Allein in der späteren Abhandlung von Wolff ist einer solchen Bildung von Oxalsäure nur bei *denjenigen Versuchen* Erwähnung gethan, zu denen *unreines* Dichlorbromhydrin benutzt wurde, und die von Wolff weiter unten (a. a. O., S. 57) mitgetheilten Angaben über die Verunreinigungen, die in seinem *rohen* Dichlorbromhydrin enthalten sind, und über deren Zersetzungen, zeigen wohl auf's Deutlichste, dafs eben *von der Gegenwart dieser verunreinigenden Substanzen* in den Carius'schen und auch wenigstens in den ersten Wolff'schen Versuchen *das Auftreten von Oxalsäure* herzuleiten ist.

---

*) Uebrigens hat Wolff auch zur Darstellung von *reinem* Propylphycit eine Methode angegeben, nach der *gerade ohne Zusatz von Alkohol mit rein wässeriger Lösung* operirt werden soll.

Endlich blieb mir noch zu untersuchen übrig, ob etwa während der Abscheidung des Chlor- und Brombaryums aus der mit Barythydrat behandelten Lösung eine Veränderung des ursprünglich entstandenen Productes bewirkt worden sei, ob namentlich die Anwendung von schwefelsaurem Silberoxyd, die ich der Einfachheit wegen gewählt hatte, hierfür in Betracht käme. Allein auch in dieser Beziehung haben meine Versuche *gegen* die von Carius ausgesprochenen Vermuthungen entschieden. Ob man zur Entfernung von Chlor, Brom und Baryum nach Carius' Angabe Schwefelsäure und kohlensaures Silberoxyd nach einander, oder, wie ich früher, nach dem Entfernen des freien Barythydrates durch Kohlensäure direct schwefelsaures Silberoxyd, oder endlich nach der neueren Angabe von Wolff Schwefelsäure und kohlensaures Bleioxyd anwendet: der Erfolg ist *unter allen Umständen ganz der gleiche*; doch will ich gleich hinzufügen, dafs mir die neuere Methode von Wolff, kohlensaures Bleioxyd *) anzuwenden, in jeder Beziehung die bequemste und beste zu sein scheint.

Die aus dem Eindampfen der erhaltenen gereinigten Lösungen resultirenden Substanzen waren, wie ich erwartet hatte, *in allen Fällen vollkommen identisch.* Ich konnte dieselben mit Material, welches von meiner ersten Untersuchung

*) Wolff führt an, aus den mit Alkohol extrahirten Bleirückständen ein in Wasser leicht lösliches Bleisalz erhalten zu haben. Damit stimmen die von mir erhaltenen Resultate vollkommen überein; doch schien es mir von zu untergeordnetem Interesse, dieses, in verhältnifsmäfsig geringer Menge auftretende Salz näher zu untersuchen. Glycerinsaures Bleioxyd kann es natürlich *nicht* sein, denn dieses ist in Wasser nicht leicht löslich. Wolff hat in dem daraus dargestellten Barytsalz 45,16 pC. Ba gefunden und scheint danach die Säure für Milchsäure halten zu wollen; allein dafür möchte die Analyse doch nicht genügend stimmen, denn milchsaurer Baryt enthält nur 43,5 pC. Ba, und nicht, wie Wolff irrthümlich angegeben hat, 44,64 pC. Ba.

her über Schwefelsäure im Exsiccator aufbewahrt war, vergleichen und auch *hierfür die Identität* nachweisen. Allein trotz der gröfsten Vorsicht gelang es mir *keinmal*, den Körper *ohne saure Réaction* zu erhalten. Das genau nach der Vorschrift von Wolff (durch viermaliges Eindampfen der Lösung mit kohlensaurem Bleioxyd und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol) dargestellte und weiter gereinigte Material wurde, *da es noch sauer reagirte*, in Alkohol gelöst und von Neuem mit kohlensaurem Silberoxyd neutralisirt. Die nach dem Aufkochen filtrirte alkoholische Lösung, in der man kaum noch Spuren von glycerinsaurem Silberoxyd vermuthen konnte, wurde mit wenig Schwefelwasserstoffgas (das nur sehr wenig Schwefelsilber abschied) behandelt, schnell filtrirt und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure eingedunstet. *Auch jetzt* war, freilich nur schwach, *saure Reaction vorhanden*, und es genügte, die eingedampfte Masse in Wasser zu lösen und die entstandene Lösung auf dem Wasserbade kurze Zeit an der Luft zu kochen, *um die saure Reaction von Neuem in erhöhtem Mafse* hervorzurufen.

Die nämliche Erscheinung wiederholte sich constant, *als ich noch dreimal aus demselben Material die entstandene Säure auf gleiche Weise entfernte.* Wie mir scheint, *thatsächlicher Beweis genug* dafür, *dafs die Bildung dieser Säure nicht durch die Gegenwart einer Verunreinigung* bedingt ist, sondern als *characteristische Reaction* dem *eigentlichen Zersetzungsproduct des Dichlorbromhydrins zugeschrieben werden mufs.* Ich will damit nicht behaupten, dafs es *absolut unmöglich* sei, durch Anwendung der feinsten Vorsichtsmafsregeln das Auftreten der sauren Reaction zu verhüten, und es ist auch denkbar, dafs es Wolff einmal *unter besonders günstigen Umständen* gelungen ist, nach dem Eindunsten eine „vollkommen neutrale Masse“ zu erhalten; allein als *normal* ist das gewifs *nicht* zu bezeichnen und *eben so wenig*

wird man das Eintreten der sauren Reaction in der, nur *kurze Zeit der Berührung mit der Luft* ausgesetzten, wenn auch direct nach dem Eindunsten neutral reagirenden, *Substanz übersehen können.* Am Deutlichsten wird es zu erkennen sein, wenn man dieselbe in gewöhnlichem lufthaltigem Wasser auflöst.

Als characteristische Reaction giebt ferner Wolff für den vermeintlichen Propylphyoit (diese Ann. CL, 42) an, dafs dessen wässerige Lösung Barythydrat mit alkalischer Reaction aufnähme, ohne dafs jedoch *durch Kohlensäure das Baryum ausfällbar sei.* An und für sich ist diese Reaction für die Auffassung der chemischen Constitution der betreffenden Verbindung nach keiner Seite hin von Belang, allein sie schien mir doch so auffallend, dafs ich mich durch den Versuch von ihrer Richtigkeit überzeugen zu müssen glaubte. Dabei stellte sich jedoch heraus, dafs die Angabe Wolff's eine *durchaus unrichtige* ist. Schüttelt man nämlich die Lösung der möglichst wenig sauer reagirenden Substanz mit Barythydrat, so löst sich dieses zum Theil auf, natürlich mit alkalischer Reaction — und so wird sich wohl Barythydrat gegen jede nicht gesättigte Lösung verhalten; leitet man nun Kohlensäure in die alkalische Flüssigkeit, so fällt kohlensaurer Baryt aus, und nach dem Entfernen der überschüssig eingeleiteten Kohlensäure und dem Abfiltriren des kohlensauren Baryts resultirt allerdings eine Lösung, die *Baryt* enthält, *welcher nicht durch Kohlensäure ausfällbar ist. Allein nun reagirt die Flüssigkeit auch nicht mehr alkalisch* und der Baryt ist selbstverständlich in Form eines *neutralen Salzes* darin enthalten. — Bleibt die ursprüngliche, den Baryt noch mit alkalischer Reaction enthaltende Lösung einige Zeit mit der Luft in Berührung, so nimmt die Menge des erwähnten Barytsalzes, in Folge der Bildung von Glycerinsäure, zu; und wenn nur wenig Barythydrat von vorneherein aufgelöst

war, so kann es unter Umständen kommen, dafs dieser nach einiger Zeit von der entstandenen Glycerinsäure vollkommen neutralisirt ist, und dann kann natürlich Kohlensäure keinen Baryt ausscheiden. *So lange aber noch alkalische Reaction vorhanden ist, erfolgt auch immer die Fällung des Baryts durch Kohlensäure.* Den Versuch, aus welchem Wolff seine irrthümliche Angabe abgeleitet hat, kann ich mir nur so erklären, dafs in die mit Barythydrat alkalisch gemachte Lösung *erst nach längerem Stehen an der Luft* Kohlensäure eingeleitet wurde, und dafs es dabei versäumt wurde, *direct vor dem Einleiten derselben* auf die alkalische Reaction zu prüfen.

Die Zersetzungen, die nach den Angaben Wolff's das aus Dichlorbromhydrin durch Barythydrat dargestellte Product bei der trockenen Destillation erleidet, fand ich bestätigt *); namentlich die Bildung von Acroleïn, Acrylsäure und Essigsäure scheint mir dafür characteristisch zu sein.

Die von Wolff unter dem Namen Sulfophycit beschriebene Verbindung habe ich bis jetzt noch nicht näher untersucht. Ich bin gegenwärtig mit ihrer Darstellung in gröfserer Menge beschäftigt, und diese scheint nach vorläufigen Versuchen leicht zu gelingen. — Allein die von Wolff für diese Substanz abgeleitete Formel glaube ich schon jetzt *entschieden in Zweifel ziehen zu müssen*, und zwar, ganz abgesehen von anderen theoretischen Bedenken, *schon allein* nach der (diese Ann. CL, 48) für ihre Bildung entwickelten *Entstehungsgleichung*. Denn wie soll es bei der Anwendung einer alkoholischen Lösung *von Kaliumsulfhydrat* — und man wird doch annehmen müssen, dafs Wolff ein *reines* Material benutzt hat — erklärt werden, dafs *Kaliumoxydhydrat*, wie es die erwähnte Gleichung voraussetzt, *zur Wirkung*

*) Nur die Angabe, dafs bei der Fractionirung des erhaltenen Destillats alles Acroleïn zwischen 30 *und* 40° übergegangen sei, möchte doch wohl auf einem Irrthume beruhen.

kommen und *einen wesentlichen Antheil an der Reaction nehmen kann*, zumal im Verlauf der letzteren fortwährend Schwefelwasserstoff entwickelt wird? — Nach den Angaben, die von Seiten Carius' (diese Ann. CXXIV, 221) über die Bildung der sogenannten Glycerinsulfhydrate aus Mono- und Dichlorhydrin vorliegen und nach meinen schon früher erörterten Ansichten über die Constitution des Glycerinsäurealdehyds und seine Bildung aus Dichlorbromhydrin durch Barythydrat, wird es kaum einem Zweifel unterliegen können, dafs der aus der Behandlung des Dichlorbromhydrins mit Kaliumsulfhydrat resultirenden Verbindung die Formel :

$$\begin{array}{l} C^{H_2}_{SH} \\ | \\ C^{H}_{OH} \\ | \\ C^{H}_{S} \end{array} \quad \text{oder vielleicht} \quad \begin{array}{l} C^{H_2}_{SH} \\ | \\ C^{H}_{OH} \\ | \\ C^{H}_{(SH)_2} \end{array}$$

zukommen wird. In Betreff der Frage, die sich in diesen beiden letzteren Gleichungen ausgesprochen findet, ob für die Gruppe (SH) in ähnlicher Weise ein Gesetz, wie es für die Gruppe (OH) jetzt wohl kaum mehr in Abrede gestellt werden kann, Gültigkeit hat : dafs nämlich, wenn diese Gruppe *zweimal* mit *demselben* Kohlenstoffatom in Verbindung geführt wird, unter Austritt von SH_2 Umsetzung erfolgt — wird sich am Einfachsten Aufklärung erwarten lassen aus dem Studium der Reaction, welche Kaliumsulfhydrat auf Chloräthylchlorid ausübt. Ueber Versuche, die sich hierauf beziehen, hoffe ich in Kürze Näheres mittheilen zu können.

Auf die theoretischen Ansichten selbst, die in der Abhandlung Wolff's in Beziehung auf die chemische Constitution des Dichlorbromhydrins und zur Erklärung des angeblichen Propylphycits und des Sulfophycits ausgesprochen sind, beabsichtige ich nicht, hier näher einzugehen. Dieselben sind — man denke nur die Substitution des Dichlorhydrins durch Brom in der Art, dafs letzteres *für Wasserstoff in die*

Hydroxylgruppe eintreten und dabei ein Bromid liefern soll, welches sich nicht nur in Wasser unverändert auflöst, sondern *damit sogar ein krystallisirendes Hydrat* bildet; an die Annahme eines Hydroxyloxyls, d. h. einer Hydroxylgruppe, in der dor Wasserstoff wieder durch Hydroxyl vertreten ist, endlich an die Idee von dem Wechsel in der Stellung der beiden Sauerstoffatome in dieser Gruppe, bei welchem das eine derselben unter besonderen Umständen das nächstliegende Wasserstoffatom in die Form des Hydroxyls einzwängen soll — unseren gegenwärtigen chemischen Kenntnissen gegenüber *so unwahrscheinlich* und *so künstlich herbeigesucht*, dafs gewifs Jedem eine eingehendere Erörterung derselben überflüssig erscheinen mufs.

Schliefslich sei noch erwähnt, dafs die Angabe Wolff's, es sei ihm nicht gelungen, krystallisirbare Salze der Säure, die bei der Oxydation des Glycerinsäurealdehyds entsteht, zu erhalten, ganz richtig ist, wenn er nach dem Neutralisiren der direct durch Oxydation erhaltenen Glycerinsäure *die wässerige Lösung einfach* abdampfte. Es entsteht nämlich bei der Oxydation des Glycerinsäurealdehyds mit Salpetersäure aufser Glycerinsäure noch ein anderer, *syrupartiger* Körper (vielleicht ein Polymeres des Aldehyds?), welcher die Krystallisation der glycerinsauren Salze, selbst des schwerlöslichen Bleisalzes, verhindert. Man mufs von diesem Körper, der in Alkohol löslich ist, die Salze erst durch mehrmaligés Ausfällen ihrer wässerigen Lösung mit Alkohol befreien, um sie rein und krystallisirt zu erhalten. Das Nähere hierauf Bezügliche werde ich in einer folgenden Notiz mittheilen.

Freiburg, im Juni 1869.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

65) Ueber einige Verbindungen der Toluolgruppe;

von *H. Limpricht* und *H. Schwanert*.

Zweite Abhandlung*).

In dieser zweiten Abhandlung werden wir eine Verbindung beschreiben, welche neben dem Bromtoluylen, $C_{14}H_{12}Br_2$, bei Einwirkung des Broms auf eine ätherische Lösung des Toluylens sich bildet. Schon früher theilten wir mit**), dafs nicht weniger als circa $^1/_4$ des angewandten Broms in Bromwasserstoff übergeführt werde, mithin ein nicht geringer Bruchtheil des Toluylens der Umwandlung in das Hauptproduct, das Bromtoluylen, sich entziehe. Vier später angestellte Versuche, welche die Quantität des aus einer bekannten Menge Toluylen entstehenden Bromtoluylens feststellten, ergaben fast übereinstimmend, dafs in diese Verbindung nur 79 pC. von jener verwandelt werden, also über das Verbleiben von 21 pC. noch Rechenschaft zu geben ist.

Wird zu dem in Aether gelösten Toluylen (1 Mol.) die berechnete Menge Brom (1 Mol.) gefügt, so ist das ausgeschiedene Bromtoluylen sehr rein und tritt an kochenden Alkohol nur sehr geringe Mengen anderer Verbindungen ab. Die vom Bromtoluylen abfiltrirte ätherische Lösung hinterläfst nach dem Abdestilliren des Aethers aufser etwas Bromtoluylen noch einen ölförmigen Rückstand.

Setzt man dagegen einen Ueberschufs von Brom zur ätherischen Toluylenlösung, so enthält das Bromtoluylen eine

*) Vgl. diese Annalen CXLV, 330.

**) Ebendaselbst 336.

mit kochendem Weingeist auszuziehende krystallisirende Verbindung beigemengt, und die abfiltrirte ätherische Lösung hinterläfst nach dem Abdestilliren des Aethers dieselbe krystallisirende Verbindung und mehr oder weniger Oel.

Demnach stehen die gleichzeitig mit dem Bromtoluylen auftretenden Verbindungen in naher Beziehung zu einander, und man braucht in der That das bei Anwendung von 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Toluylen entstehende ölförmige Product nur mit Brom zu versetzen, um es in die krystallinische Verbindung überzuführen.

Das Oel besteht im Wesentlichen aus zwei Verbindungen: aus gebromtem Toluylen, $C_{14}H_{11}Br$, und aus $C_{14}H_{9}BrO_{2}$. Die Krystalle, welche auf Zusatz von Brom zum Oel sich bilden, sind $C_{14}H_{8}Br_{2}O_{2}$ zusammengesetzt. Zerlegt wird das Oel, indem man seine weingeistige Lösung mehrere Tage mit Natriumamalgam im Dampfapparat stehen läfst, dann mit Wasser vermischt und den sich ausscheidenden Niederschlag in heifsem Weingeist löst; zuerst krystallisirt eine Verbindung $C_{14}H_{10}O_{2}$ heraus, welche durch Ersetzung des Broms in $C_{14}H_{9}BrO_{2}$ (und auch in $C_{14}H_{8}Br_{2}O_{2}$) durch H entstanden ist. Aus den letzten Mutterlaugen gewinnt man Toluylen und Tolen; ersteres kann noch ursprünglich dem Oel beigemengt oder auch durch Einwirkung des H auf $C_{14}H_{11}Br$ entstanden sein, letzteres ist das Product der Einwirkung der weingeistigen Natronlauge (die sich aus dem Natriumamalgam und Weingeist gebildet hat) auf $C_{14}H_{11}Br$.

Wir beginnen mit der Beschreibung der mit dem Benzil isomeren Verbindung $C_{14}H_{10}O_{2}$, weil die direct bei der Behandlung des Toluylens mit Brom entstehenden $C_{14}H_{9}BrO_{2}$ und $C_{14}H_{8}Br_{2}O_{2}$ nur Bromsubstitutionsproducte derselben sind, und schlagen vor, sie *Oxytoliden* zu nennen.

Oxytoliden, $C_{14}H_{10}O_{2}$. — Es wird gereinigt durch öfteres Umkrystallisiren aus Weingeist, wenn nöthig unter Zusatz

von Thierkohle. Aus der heifsen weingeistigen Lösung schiefst es in sehr flachen, ziemlich grofsen irisirenden Blättern an, die keine bestimmte Krystallform erkennen lassen und äufserst electrisch sind. Sie sind leicht löslich in Aether und heifsem Weingeist, schwer in kaltem Weingeist, nicht in Wasser, schmelzen bei 172° und destilliren in hoher Temperatur unverändert. — Der Schmelzpunkt 172° wurde an sehr reinen grofsen Blättern beobachtet, geringe Verunreinigungen erniedrigen den Schmelzpunkt bedeutend; derselbe wurde häufig bei 165°, einigemal sogar bei 140° beobachtet, ohne dafs die Analyse eine bedeutende Verunreinigung erkennen liefs. Die Krystalle mit niedrigerem Schmelzpunkt sind viel leichter löslich in Weingeist, auch viel kleiner, zuweilen nur unter dem Mikroscop zu erkennen. Durch Sublimation und häufiges Umkrystallisiren lassen sie sich in die grofsen Blätter überführen und liefern auch dieselben Derivate wie diese.

1. 0,258 Grm. (Schmelzp. 172°) lieferten 0,7405 Kohlensäure und 0,115 Wasser.

2. 0,130 Grm. (Schmelzp. 140°) lieferten 0,379 Kohlensäure und 0,057 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{10}O_2$		Gefunden 1.	Gefunden 2.
C	168	80,0	80,1	79,5
H	10	4,8	5,0	4,8
O	32	15,2		
	210	100,0.		

Das Oxytoliden besitzt also die Zusammensetzung des Benzils, in seinen Eigenschaften aber nicht die geringste Aehnlichkeit mit ihm.

Von *weingeistigem Kali* wird es nicht verändert; kocht man auch bis der Weingeist vollständig verflüchtigt ist, so scheidet sich beim Lösen in Wasser doch nur Oxytoliden wieder ab und Säuren bringen in der wässerigen Lösung keinen Niederschlag hervor.

In concentrirter *Schwefelsäure* löst sich das Oxytoliden unter Bildung einer nicht krystallisirenden Sulfosäure, deren leicht lösliches Barymsalz ebenfalls nicht in Krystallen zu erhalten war.

Reducirende Stoffe sind fast ohne Einwirkung auf das Oxytoliden. — Die weingeistige Lösung wurde nach Zusatz von Zinkfeile und Salzsäure einige Zeit erhitzt, von Wasser aber nur Oxytoliden wieder abgeschieden. — Bei tagelanger Digestion der weingeistigen Lösung mit Natriumamalgam blieb das Oxytoliden unverändert. — Mit Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) 8 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhitzt wurde auf Zusatz von Wasser das Oxytoliden fast unverändert wieder gefällt; der Niederschlag lieferte nach dem Auswaschen und Lösen in heifsem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle die characteristischen Blättchen des Oxytolidens, und nur aus der letzten Mutterlauge der weingeistigen Lösung wurden geringe Mengen eines braunen Oels gewonnen, dessen ätherische Lösung mit Brom Krystalle lieferte, die sich nicht sehr schwer in Weingeist lösten und daraus in gelben, über 200° schmelzenden Nadeln wieder anschossen. — Als endlich das Oxytoliden in einem Verbrennungsrohr über stark erhitzten Zinkstaub geleitet wurde, condensirte es sich im vorderen kalten Theil des Rohres wieder. Die weingeistige Lösung dieses Sublimats gab Blättchen des Oxytolidens, das bei der Analyse mit der Berechnung genau stimmende Zahlen lieferte, und nur zuletzt schied sich aus der weingeistigen Lösung wieder eine geringe Menge eines braunen Oels ab, dessen ätherische Lösung mit Brom einen aus Weingeist in Nadeln krystallisirenden Niederschlag gab. — Diese Versuche mit Jodwasserstoffsäure und Zinkpulver wurden mehreremal und immer mit demselben Erfolge wiederholt, aber von den Zersetzungsproducten — den braunen Oelen, welche mit Brom krystallisirende Ver-

bindungen lieferten — nur so wenig erhalten, dafs an Ausführung selbst nur einer einzigen Analyse nicht zu denken war.

Brom bildet mit dem Oxytoliden Substitutionsproducte, die auch, wie schon oben erwähnt wurde, bei Behandlung des Toluylens in ätherischer Lösung mit Brom gewonnen werden. — Die ätherische Lösung des Oxytolidens erwärmt sich stark auf Zusatz von Brom; beim Erkalten bleibt sie klar und erst beim Verdunsten des Aethers setzen sich Krystalle von Bibromoxytoliden ab, während zuletzt öliges Bromoxytoliden bleibt. Beim Vermischen der ätherischen Lösung des Oxytolidens mit überschüssigem Brom scheint die Substitution nicht weiter zu gehen, als bis zum Bibromoxytoliden; übergiefst man aber trockenes Oxytoliden oder eines der beiden ersten Bromsubstitute mit Brom, so entstehen unter starker Erwärmung und Entwickelung von Bromwasserstoff höhere Substitutionsproducte.

Bromoxytoliden, $C_{14}H_9BrO_2$, ist ölförmig und liefert in weingeistiger Lösung mit Natriumamalgam Oxytoliden. Es wurde nicht genauer untersucht, weil Verunreinigungen mit Oxytoliden und Bibromoxytoliden nicht zu entfernen waren *).

Bibromoxytoliden, $C_{14}H_8Br_2O_2$. — Es läfst sich leicht erhalten, wenn zur ätherischen Lösung des Oxytolidens oder Bromoxytolidens, oder auch zum Oel aus der ätherischen Mutterlauge des Bromtoluylens Brom gefügt wird. — Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heifsem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle bildet es ziemlich lange weifse Nadeln, die leicht in Schwefelkohlenstoff, Aether und heifsem Wein-

*) Das Oel, welches aus der ätherischen Mutterlauge des Bromtoluylens gewonnen und durch längeres Stehen und Abkühlung von allen festen Substanzen möglichst befreit war, lieferte bei der Analyse : C = 57,5 pC.; H = 4,2 pC.; Br = 33,2 pC.; Bromoxytoliden verlangt : C = 58,1 pC.; H = 3,1 pC.; Br = 27,6 pC. Bei Behandlung mit Natriumamalgam wurden aus demselben neben Oxytoliden auch noch Toluylen und Tolan gewonnen.

geist, weniger in kaltem Weingeist und nicht in Wasser löslich sind; sie schmelzen bei 121° und lassen sich ohne die mindeste Veränderung aus einer kleinen Retorte destilliren.

1. 0,222 Grm. lieferten 0,542 Kohlensäure und 0,075 Wasser.

2. 0,2255 Grm. lieferten 0,377 Kohlensäure und 0,051 Wasser.

3. 0,199 Grm. lieferten mit Kalk geglüht 0,204 Bromsilber.

4. 0,905 Grm. lieferten mit Natriumamalgam 0,916 Bromsilber.

5. 0,3565 Grm. lieferten mit weingeistigem Kali 8 Stunden auf circa 200° erhitzt 0,366 Bromsilber.

Berechnet nach der Formel $C_{14}H_8Br_2O_2$			Gefunden				
			1.	2.	3.	4.	5.
C	168	45,7	45,9	45,6	—	—	—
H	8	2,2	2,5	2,5	—	—	—
Br	160	43,4	—	—	43,6	43,1	43,7
O	32	8,7	—	—	—	—	—
	368	100,0.					

Das Bibromoxytoliden wird nicht zerlegt bei mehrstündigem Erhitzen mit essigsaurem Silber und Weingeist auf 150°.

Mit weingeistigem Kali 8 Stunden auf 200° oder darüber erhitzt tritt alles Brom aus, wie Analyse 5 zeigt. Wir haben uns vergebliche Mühe gegeben, die dabei stattfindende Zersetzung zu ermitteln; denn um das Brom vollständig herauszunehmen mufs so lange und so hoch erhitzt werden, dafs die Röhren fast regelmäfsig zerspringen. Von vier Röhren, welche gleichzeitig im Röhrenofen auf 200° erhitzt wurden, war nur eine nicht geplatzt; nach dem Oeffnen wurde der Inhalt mit Wasser vermischt und der Niederschlag mehreremal aus Weingeist umkrystallisirt, wobei kleine perlmutterglänzende Blättchen resultirten, die bei 201 bis 205° schmolzen, aber noch nicht bromfrei waren, wie an der Bildung von Bromkupfer bei der Verbrennung erkannt wurde.

Beim Uebergiefsen des Bibromoxytolidens mit Brom tritt Schmelzung unter starker Wärmeentwickelung ein und grofse Mengen Bromwasserstoff werden frei. Nach Verflüchtigung

des überschüssigen Broms mufs die fest gewordene Masse zerrieben, mit Wasser gewaschen und mit grofsen Mengen Alkohol ausgekocht werden. In den ersten Auszügen sind die Bromsubstitutionsproducte mit dem niedrigeren, in den letzten die mit dem höheren Bromgehalt enthalten, welche sich beim Erkalten in voluminösen kleinen Nadeln absetzen; je höher der Bromgehalt, desto höher liegt auch der Schmelzpunkt. Eine vollständige Trennung ist jedoch wegen ihrer Schwerlöslichkeit mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft. Alle lassen sich aber durch anhaltende Digestion mit Weingeist und Natriumamalgam unter Rückbildung des Oxytolidens zerlegen. — Eine leichter lösliche Verbindung besafs nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 150° und lieferte beim Glühen mit Kalk 60,8 pC. Brom, genau so viel wie die Formel $C_{14}H_6Br_4O_2$ verlangt. Eine bei 206° schmelzende Verbindung lieferte 62,6 pC. Brom, also weniger als der Formel $C_{14}H_5Br_5O_2$ entspricht, welche 65,9 pC. Brom verlangt.

Dieselben Bromsubstitutionsproducte entstehen auch bei Behandlung des Oxytolidens oder Bibromoxytolidens mit Phosphorbromid. Dieses merkwürdige Factum, dafs der Sauerstoff des Oxytolidens dabei unangegriffen bleibt, findet seine Bestätigung im Verhalten des Oxytolidens gegen *Phosphorchlorid,* welches wir sorgfältig studirt haben.

Chloroxytoliden, $C_{14}H_9ClO_2$. — In einer Retorte wurde 1 Mol. Oxytoliden (10 Grm.) mit etwas mehr als 1 Mol. Phosphorchlorid (12 Grm.) vermischt. Bei gelindem Erwärmen trat heftige Reaction ein, worauf nach Beendigung derselben die Masse in Wasser gegossen, nach dem Erstarren zerrieben, mit Wasser gewaschen und aus heifsem Weingeist umkrystallisirt wurde. — Kleine weifse glimmerartige rhombische Blättchen, die sich in Benzol, Aether, Eisessig und heifsem Weingeist leicht lösen und bei 57 bis 58° schmelzen.

0,247 Grm. lieferten 0,6055 Kohlensäure und 0,083 Wasser.

0,874 Grm. lieferten mit Weingeist und Natriumamalgam 0,524 Chlorsilber.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_9ClO_2$		Gefunden
C	168	67,4	67,8
H	9	3,7	3,7
Cl	35,5	14,5	14,8
O	32	14,4	
	244,5	100,0.	

Zu drei verschiedenen Malen ausgeführte Versuche haben gezeigt, dafs beim Erhitzen des Oxytolidens im offenen Gefäfs auch mit überschüssigem Phosphorchlorid nur 1 At. H durch Cl substituirt wird.

Trichloroxytoliden, $C_{14}H_7Cl_3O_2$. — Chloroxytoliden wurde mit fast dem doppelten Gewicht Phosphorchlorid und — zur Verminderung des Druckes — mit Phosphoroxychlorid in zugeschmolzenen Röhren 4½ Stunden auf 170° erhitzt, der Inhalt der Röhren dann in Wasser gegossen und das sich ausscheidende feste Product aus Weingeist umkrystallisirt. — In Benzol, Aether, heifsem Eisessig und heifsem Weingeist leicht lösliche voluminöse, zu Büscheln vereinigte weifse Nadeln, die bei 87° schmelzen.

0,315 Grm. lieferten mit Weingeist und Natriumamalgam 0,432 Chlorsilber = 33,9 pC. Cl; die Formel $C_{14}H_7Cl_3O_2$ verlangt 33,9 pC. Cl.

Pentachloroxytoliden, $C_{14}H_5Cl_5O_2$. — Vorige Verbindung wurde 5 Stunden mit überschüssigem Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid auf 180° erhitzt, der Röhreninhalt wieder mit Wasser zersetzt und das Ungelöste, weil es in Weingeist sehr schwer löslich war, aus Benzol umkrystallisirt. — In Benzol und heifsem Eisessig leicht, in Aether schwer und noch weniger in heifsem Weingeist lösliche verfilzte und büschelförmig vereinigte haarfeine lange Nadeln, die bei 187 bis 190° schmelzen.

Da die Zersetzung mit Natriumamalgam sehr langsam erfolgte, wurde zur Chlorbestimmung mit Kalk geglüht.

1. 0,393 Grm. lieferten 0,358 Chlorsilber.

Diese Verbindung wurde nochmals 4 Stunden mit Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid auf 190⁰ erhitzt, ohne dafs Veränderung eintrat. Der Schmelzpunkt lag wieder bei 187 bis 190⁰ und die Analyse ergab :

2. 0,3845 Grm. lieferten beim Glühen mit Kalk 0,710 Chlorsilber.

3. 0,263 Grm. lieferten 0,418 Kohlensäure und 0,0305 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_5Cl_5O_2$		Gefunden 1.	2.	3.
C	168	43,9	—	—	43,4
H	5	1,3	—	—	1,3
Cl	177,5	46,1	45,1	45,7	—
O	32	8,7			
	382,5	100,0.			

Diese letzte Analyse beweist zur Genüge, dafs auch bei anhaltendem Erhitzen des Oxytolidens mit einem grofsen Ueberschufs von Phosphorchlorid auf 190⁰ nur 5 At. H durch Cl substituirt, der Sauerstoff aber nicht fortgenommen wird. Dasselbe folgt aus der Zerlegung der Producte mit Natriumamalgam, welches aus allen das Oxytoliden regenerirt.

Bei der Bildung des Oxytolidens aus dem Toluylen spielt ohne Zweifel der Wasser- und Alkoholgehalt des als Lösungsmittel angewandten Aethers eine Hauptrolle, und sie kann nach folgender Gleichung erfolgen :

$$C_{14}H_{12} + 2H_2O + 6Br = C_{14}H_{10}O_2 + 6HBr.$$

Auf das Oxytoliden wirkt das Brom dann sogleich substituirend.

Bei weitem schwieriger scheint es uns dagegen, die rationelle Formel des Oxytolidens festzustellen. Von der Formel des Toluylens

$$\begin{array}{l} C_6H_5—CH \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5—CH \end{array}$$

ausgehend, könnte man sich entweder den Sauerstoff mit

dem Methylkohlenstoff verbunden denken, erhielte dann aber eine Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5—CO \\ \quad\quad\;\; | \\ C_6H_5—CO \end{array},$$

die sicher dem Benzil zukommt; oder der Sauerstoff befände sich in der Phenylgruppe und das Oxytoliden besäfse die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_8O—CH_2 \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ C_6H_8O—CH_2 \end{array};$$

oder endlich der Sauerstoff gehörte sowohl der Phenyl- als Methylgruppe an, wie die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_4—O—CH \\ \quad\quad\quad\quad\; | \\ C_6H_4—O—CH \end{array}$$

ausdrückt; dieser letzten Anschauungsweise geben wir den Vorzug.

---

66) Darstellung des Lepidens aus Thionessal;
von *E. Berlin.*

Die von Fleischer *) aus dem Thionessal bei Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium erhaltene Verbindung hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Oxylepiden Zinin's **). Die Molecularformel des Oxylepidens ist $C_{28}H_{20}O_2$; für das Product aus dem Thionessal hat Fleischer allerdings die Formel $C_{14}H_{10}O$ gegeben, läfst aber unentschieden, ob sie nicht zu verdoppeln sei. In der That ist die Verbindung Fleischer's nichts anderes als Oxylepiden, wie aus ihrer Umwandlung in Lepiden durch reducirende Substanzen hervorgeht.

*) Diese Annalen CXLIV, 195.

**) Chemisches Centralblatt 1867, S. 376.

Thionessal wurde, wie Fleischer a. a. O. beschrieben hat, mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium anhaltend auf dem Sandbade erhitzt, nach vollendeter Einwirkung mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt. Das Product wurde mit Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) 8 Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 140° erhitzt, dann mit Wasser vermischt und das darin Unlösliche zuerst aus Benzol und schliefslich noch aus Weingeist umkrystallisirt. Die so gewonnenen kleinen weifsen Nadeln schmolzen bei 165° (uncorr.).

1. 0,156 Grm. lieferten 0,5145 Kohlensäure und 0,0845 Wasser.

Das aus Thionessal mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium dargestellte Product wurde in essigsaurer Lösung mit Zink behandelt, das Filtrat mit Wasser gefällt und der Niederschlag durch Umkrystallisiren gereinigt.

2. 0,309 Grm. lieferten 1,013 Kohlensäure und 0,1525 Wasser.

	Berechnet nach der Formel des Lepidens $C_{28}H_{20}O$		Gefunden 1.	Gefunden 2.
C	336	90,3	89,9	89,6
H	20	5,4	6,0	5,4
O	16	4,3		
	372	100,0.		

Zur Lösung dieses Lepidens in Schwefelkohlenstoff wurde Brom gefügt und an einem warmen Orte bis zur Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs stehen gelassen. Die zurückbleibende Krystallmasse löste sich leicht in Benzol, weniger in Aether und sehr schwer in Weingeist. Aus der weingeistigen Lösung schossen kleine weifse Nadeln an, die bei 185° schmolzen.

0,2495 Grm. lieferten beim Glühen mit Kalk 0,179 Bromsilber = 30,5 pC. Br.

Das Dibromlepiden $C_{28}H_{18}Br_2O$ Zinin's verlangt 30,2 pC. Br und schmilzt bei 190°.

Ueber das Toluylendiamin;
von *G. Koch* *).

A. W. Hofmann hat kennen gelehrt, dafs sich unter den secundären Producten von der Fabrikation des in den Handel kommenden Anilins eine gewisse Menge Toluylendiamin, $C_7H_{10}N_2$, findet. Da ich eine ziemlich beträchtliche Menge dieses Productes, aus der Fabrik des Herrn Coupier zu Poissy, zu meiner Verfügung hatte, unternahm ich die Untersuchung der Derivate dieser Base. Die vorliegende Mittheilung enthält die ersten Resultate, zu welchen ich gekommen bin.

Das zu diesen Versuchen benutzte Toluylendiamin war durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Es bildet schöne und grofse gestreifte prismatische Nadeln, deren Zusammensetzung der oben angegebenen Formel entsprechend gefunden wurde :

	berechnet		gefunden
C_7	84	68,85	69,31
H_{10}	10	8,20	8,43
N_2	28	22,95	—
	122	100,00.	

1) Essigsäure-Derivate. — Läfst man Essigsäure-Anhydrid auf Toluylendiamid, im Verhältnifs von 2 zu 1 Aeq., einwirken, so wird das letztere mit Lebhaftigkeit angegriffen. Es löst sich unter Temperaturerhöhung, und die Flüssigkeit erstarrt bei dem Erkalten. Das neue Product läfst sich leicht durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigen, welches es bei dem Sieden auflöst und bei dem Erkalten in der Form rundlicher Büschel ausscheidet, die aus feinen weifsen perlmutterglänzenden Nadeln bestehen. Bei der Analyse ergab dieses

*) Compt. rend. LXVIII, 1568.

Product Zahlen, welche der Formel $C_7H_8(C_2H_3O)_2N_2$ entsprechen :

	berechnet		gefunden
C_{11}	132	64,07	63,88
H_{14}	14	6,80	6,72
O_2	32	15,53	—
N_2	28	13,60	—
	206	100,00.	

Der Gehalt an C_2H_2O, ermittelt durch Bestimmung, wieviel Alkali bei der Zersetzung dieser Verbindung neutralisirt wird, ergab sich zu 41,2 pC.; er berechnet sich zu 41,65 pC.

Welchen Ueberschufs von Anhydrid man auch angewendet habe und wenn man auch bis auf 200⁰ erhitzt, so erhält man doch kein Derivat mit gröfserem Acetylgehalt, was darauf hindeutet, dafs die in der Formel $\left.\begin{matrix}C_7H_6\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ gesondert geschriebenen 4 Wasserstoffatome nicht alle gleichwerthig sind.

Erhitzt man das Diacetotoluylendiamin mit einer solchen Menge Natronlösung, dafs deren Alkaligehalt genau zur Neutralisation von 1 At. Acetyl hinreicht, so erhält man ein Derivat, welches löslicher ist als das erstbesprochene und nach seinen Eigenschaften von dem Diacetotoluylendiamin verschieden. Es scheint das Monoacetotoluylendiamin zu sein; die für den Kohlenstoff- und den Wasserstoffgehalt gefundenen Zahlen kommen den für diese Verbindung sich berechnenden ziemlich nahe.

Das Acetotoluylendiamin wird in heifser wässeriger Lösung leicht durch Brom angegriffen; es scheiden sich sofort, selbst in der Hitze, feine, sehr wenig lösliche Krystallnadeln aus. Das so zu erhaltende bromhaltige Product ist weifs; es krystallisirt in feinen, nicht zu Büscheln gruppirten Nadeln. Der Bromgehalt wurde zu 28,54 pC. ge-

funden; er berechnet sich für die Formel $C_7H_7Br(C_2H_3O)_2N_2$ zu 28,09 pC.

Es bot Interesse, zu suchen, dieses Product mittelst Kali zu zersetzen, um auf diese Art das Acetyl herauszunehmen und das gebromte Toluylendiamin zu erhalten, dessen directe Darstellung aus Toluylendiamin und Brom Schwierigkeiten hat. Wird das einfach-gebromte Acetotoluylendiamin mit einem Ueberschusse von Kalilauge einige Stunden lang auf 120° erhitzt, so wandelt es sich zu einem unterhalb 100° schmelzbaren, bei dem Erkalten krystallisirenden Product um, welches in heifsem Wasser ziemlich löslich ist und sich aus seiner Lösung in perlmutterglänzenden, denen des Naphtalins ähnlichen Krystallblättchen ausscheidet; dieser Körper ergab 32,68 und 31,68 pC. Brom, was der Formel des einfach-gebromten Monoacetotoluylendiamins $C_7H_8Br(C_2H_3O)N_2$ entspricht, nach welcher sich 32,92 pC. Brom berechnen. Läfst man das Kali stärker einwirken, so erhält man ein dem vorhergehenden nach seinen Eigenschaften sehr nahe stehendes und von ihm schwierig zu scheidendes Product, dessen Analyse Zahlen ergab, welche sich den von der Formel des einfach-gebromten Toluylendiamins, $C_7H_9BrN_2$, geforderten sehr nähern (gefunden wurden 41,23 pC. C, 4,59 pC. H, 36,4 und 37,9 pC. Br; es berechnen sich 41,99 pC. C, 4,48 pC. H und 39,80 pC. Br).

Man weifs durch die schönen Untersuchungen von Rosenstiehl, dafs das flüssige Toluidin Coupier's ein Gemische von krystallisirbarem Toluidin und flüssigem Pseudotoluidin ist; es bot Interesse, festzustellen, ob die Essigsäure-Derivate dieser beiden Körper bei Einwirkung von Kali wieder die ursprünglichen Basen entstehen lassen, oder ob sie eine und dieselbe Base geben.

Flüssiges Toluidin des Handels gab nach der Umwandlung zu Acetotoluid und Erhitzen des letzteren mit einem

Ueberschusse von Kali auf 130° eine fast vollständig krystallisirende Base. Dieses Resultat hatte mich zuerst vermuthen lassen, dafs das Acetopseudotoluid sich bei der Zersetzung zu gewöhnlichem krystallisirbarem Toluidin umwandele. Da ich einige Gramme reinen, von Rosenstiehl selbst dargestellten Pseudotoluidins zu meiner Verfügung hatte, so konnte ich dasselbe zu dem Essigsäure-Derivat umwandeln und dieses der Einwirkung von Kalilauge bei 130° unterwerfen. Ich erhielt jetzt nur eine flüssige Base, die mit dem Pseudotoluidin identisch war. Die Isomerie der beiden Körper erhält sich also, wenn man sie aus ihren Essigsäure-Derivaten wieder entstehen läfst.

Diese Versuche sind im chemischen Laboratorium der Sorbonne zu Paris unter Schützenberger's Leitung ausgeführt worden.

Ueber buttersaures und valeriansaures Isopropyl;

von *R. D. Silva* *).

Zur Darstellung von *buttersaurem Isopropyl* wurden buttersaures Silber und Isopropyljodür nach gleichen Moleculargewichten in einem, in kaltes Wasser getauchten, mit einer aufrecht stehenden Kühlröhre versehenen Kolben gemischt. Die Einwirkung beginnt fast sofort; nach anscheinender Beendigung derselben wurde der Kolben noch 2 bis 3 Stunden lang auf 100° erhitzt. Bei der Einwirkung entweicht

*) Im Auszug aus Compt. rend. LXVIII, 1476.

zuerst etwas Propylen. Das durch Destillation im Oelbade übergetriebene Einwirkungsproduct ist buttersaures Isopropyl mit etwas freier Buttersäure; ersteres wird durch Behandeln mit wässerigem kohlensaurem Kali, Waschen mit Wasser, Entwässern und Rectificiren gereinigt. Es ist eine farblose, nicht unangenehm aber doch etwas an Buttersäure erinnernd riechende Flüssigkeit, welche unter 755^{mm} Druck bei 128^0 siedet, die Dampfdichte = 4,73 (die theoretische ist 4,50), das specifische Gewicht bei 0^0 = 0,8787, bei 13^0 = 0,8652 ergab. Der Refractionsindex ist für die gelbe Natriumlinie 1,393.

Das *valeriansaure Isopropyl*, in entsprechender Weise dargestellt, ist eine angenehmer, aber auch an die Säure erinnernd riechende Flüssigkeit, welche unter 756^{mm} Druck bei 142^0 siedet, die Dampfdichte = 5,004 (die theoretische ist 4,90), das specifische Gewicht bei 0^0 = 0,8702, bei 17^0 = 0,8538 ergab. Der Refractionsindex wurde für die gelbe Natriumlinie = 1,397 gefunden.

Ausgegeben am 24. December 1869.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CLIII. Bandes zweites Heft.

Ueber die Gährung und die Quelle der Muskelkraft;

von *Justus v. Liebig.*

II. Die Essiggährung.

Es ist behauptet worden, dafs in der Untersuchung physiologischer oder solcher Erscheinungen, in welchen wie in der Gährung ein chemischer und ein physiologischer Procefs nebeneinander sich vollziehen, die richtige Methode gebiete, die chemischen und physikalischen Gesetze in beiden zu ermitteln, und dafs Alles, was wir zu begreifen hoffen könnten, sich zunächst auf die Kenntnifs dieser Gesetze beschränke. Eine physiologische Erscheinung erklären, heifse demnach vor allem Andern festzustellen, welche physikalische oder chemische Gesetze Theil daran nehmen, und die weitere Forschung habe die Aufgabe, zu bestimmen, wie weit sich dieser Antheil erstrecke.

Von diesem Gesichtspunkte aus habe ich versucht, den chemischen Vorgang der Gährungserscheinungen auf eine chemisch-physikalische Ursache zurückzuführen und die Aufmerksamkeit auf die Wirkung zu lenken, welche ein Stoff im Zustande einer Molecularbewegung auf einen zweiten hochzusammengesetzten ausüben müsse, dessen Theile, durch

eine schwache Anziehung zusammengehalten, in einer gewissen Spannung sich befinden. Wenn die Molecularbewegung in dem einen Körper die Folge von freiwerdenden Spannkräften sei, so dürfte ihr eine Arbeitsleistung zugeschrieben werden, welche in der Verschiebung oder Spaltung der Elemente des anderen Körpers sich offenbare.

Diese Ansicht hat keine Vertreter gefunden, und es ist in der neuesten Zeit eine andere so ziemlich allgemein angenommen worden, welche den grofsen Naturprocefs der Rückverwandlung höherer organischer Wesen oder ihrer Theile in unorganische Verbindungen der Ernährung und dem Wachsthume niederer organischer Wesen zuschreibt, und so hat denn die alte Lebenskraft des vorigen Jahrhunderts im modernen Gewande, in der Erklärung selbst sehr einfacher chemischer Vorgänge wieder Boden gewonnen.

„Die Gährung", sagte Mitscherlich (s. Ann. Chem. Pharm. XLVIII, 126), „wird durch ein vegetabilisches, die Fäulnifs durch ein thierisches Wesen bewirkt", und es sind 26 Jahre nach Mitscherlich besondere Pilzspecies von Pasteur beschrieben worden, von denen die eine die Essigsäure-, eine andere die Milchsäuregährung, ein dritter und vierter Pilz die Schleimgährung hervorrufen; die Butter- und Weinsäuregährung, die sich den Fäulnifsprocessen nähern, seien hingegen durch Vibrionen bedingt.

Die Eigenschaften dieser belebten Fermente sind sehr eigenthümlich.

Der Essigsäurepilz ist nach Pasteur dem Milchsäurepilz so ähnlich, dafs beide häufig mit dem Mikroscope nicht unterschieden werden können; in reinem Zustande dargestellt sieht das Milchsäureferment übrigens auch wie Bierhefe aus (Compt. rend. XLV, 903. 1857). Die Wirkung dieser Fermente ist sehr mannigfaltig.

Die Essigsäure ist nach Pasteur das Product der

Essigmutter, Mycoderma aceti; diese erzeugt aber auch Bernsteinsäure (Bull. de la Soc. chim. p. 52. 1862) und bringt, wie Thomson fand (s. Ann. Chem. Pharm. LXXXIII, 90), mit Zucker in Berührung auch Alkoholgährung hervor. Phosphate und Alkalien sind nach Pasteur nothwendige Bestandtheile der Essigmutter; dagegen versichert Mulder (s. Ann. Chem. Pharm. XLVI, 24), dafs sie beim Verbrennen nicht die geringste Spur Asche hinterlasse.

Das Verhalten des Milchsäurepilzes ist noch merkwürdiger, denn seine Wirkung beschränkt sich nicht auf die Erzeugung von Milchsäure allein, sondern geht viel weiter; auch Buttersäure, Mannit, Schleim und sogar Alkohol können damit hervorgebracht werden (Compt. rend. XLV, 913. 1857).

Läfst man Zucker mit Bierhefe vergähren und, ohne die Hefe abzusondern, die gegohrene Flüssigkeit an der Luft stehen, so bildet sich auf ihrer Oberfläche eine Schimmeldecke, welche allmälig den Alkohol in Essigsäure überführt; eine Portion derselben mit Kreide und Zucker in Berührung verwandelt den Zucker in Milchsäure.

Das Milchsäureferment bringt, wie eben erwähnt, unter Umständen auch Buttersäure hervor, aber das eigentliche Buttersäureferment ist nach Pasteur ein Infusorium: es wandelt Zucker, Gummi und Milchsäure in Buttersäure um; atmosphärische Luft ist ihm feindlich; es wird durch Luftzutritt getödtet. Maddrell und Engelhard haben dagegen gefunden, dafs zweimal umkrystallisirter milchsaurer Kalk, dem also nur Spuren von *Milchsäureferment beigemischt war*, der Buttersäuregährung ganz ausgezeichnet fähig sei, und in einem besonders zu diesem Zwecke angestelltem Versuche im Widerspruche mit der Angabe Pasteur's beobachtet, *dafs durch Luftzutritt die Buttersäuregährung beschleunigt werde* (s. Ann. Chem. Pharm. LXIII, 86).

Nach Pasteur soll man das Buttersäureferment wie die Bierhefe säen können; er giebt an, dafs es in passenden Medien, z. B. in Lösungen von Zucker, Ammoniak und Phosphaten, sich vermehre unter Bildung von Buttersäure. Wenn es sich aber mit dem Säen und Vermehren des Buttersäurefermentes verhält wie bei der Bierhefe, so scheint mir die Hoffnung auf einen besonderen Erfolg nicht sehr grofs zu sein. Die Beobachtungen über diese lebenden Fermente sind offenbar sehr oberflächlich und widersprechend, so dafs man nicht wohl sagen kann, man habe in den verflossenen 12 Jahren über die Natur und Wirkungsweise derselben eine bestimmtere Einsicht gewonnen.

Ueber den Antheil, den lebende Wesen an den Fäulnifsprocessen nehmen, spricht sich van den Broeck (s. Ann. Chem. Pharm. CXV, 79) sehr bestimmt in folgender Weise aus: „Die mikroscopische Untersuchung der fünf genannten thierischen Substanzen (Eiweifs, Eigelb, arterielles Blut, Galle und Urin von Hund und Ochsen) hat mir gezeigt, *dafs keine Beziehung bestehe zwischen der Fäulnifs derselben* und der Entwickelung und dem Wachsthume der Vibrionen."

In einem Stück Muskel tritt von dem Augenblick an, wo er von dem lebenden Körper getrennt ist, eine Veränderung ein, nach wenigen Stunden nimmt er eine saure Reaction an, es gerinnen die gerinnbaren Muskelsubstanzen, der Inhalt des Muskelrohres wird fester und nimmt ein trübes Aussehen und eine dickliche Beschaffenheit an. Der Muskel verkürzt sich und wird dicker, es tritt, wie man sagt, die Todtenstarre ein; nach einiger Zeit löst sich die „Starre", die saure Reaction nimmt zu, geht dann in eine alkalische über und man bemerkt die Erzeugung übelriechender Producte.

Wenn an der Bildung der ersten Producte, die sich in der Muskelsubstanz bis zum Eintreten der Todtenstarre erzeugen, organisirte Fermente keinen Antheil haben, und ich

glaube nicht, dafs es einen Physiologen giebt, der ihnen einen Antheil zuschreibt, so ist es schwer zu verstehen, dafs die weiteren Veränderungen davon bedingt sein sollen.

Die Pilze und Vibrionen sind von der Natur in Beziehung auf ihre Entwickelung und Ernährung auf organische Materien angewiesen, und die Fälle, wo sie in gewöhnlichen Verhältnissen *nicht* in faulenden und verwesenden Stoffen wahrgenommen werden, sind selten genug, und so schwanken denn die Ansichten, je nachdem sie der eine Beobachter findet oder nicht findet, pendelartig hin und her; eine Entscheidung über ihre Rolle wird man aber von mikroscopischen Beobachtungen vergeblich erwarten.

Die Essiggährung, wenn man die Bildung der Essigsäure aus Alkohol mit diesem Namen bezeichnen will, ist von dem chemischen Standpunkte aus am Genauesten bekannt und untersucht.

Herr Pasteur hat uns belehrt, „dafs die Essigbildung ein Gährungsprocefs sei und von dem Pilz Mycoderma aceti bewirkt werde."

„Bei der Cultur der Mycoderma aceti auf alkoholischen Flüssigkeiten geht der Alkohol unter intermediärer Bildung von Aldehyd in Essigsäure über. Die Essigmutter wirkt nur, wenn sie mit der Luft in directem Verkehr steht, nicht wenn sie untergetaucht ist; als weitere Nahrung braucht sie Phosphate und Eiweifskörper." (Compt. rend. LVIII, 142. 1864.)

Wir haben bis jetzt geglaubt, über die Erzeugung der Essigsäure ganz im Klaren zu sein und dafs sie durch eine einfache Oxydation aus dem Alkohol entstehe.

Feinzertheiltes Platin, vermöge des an seiner Oberfläche verdichteten Sauerstoffs, verwandelt Alkohol in Aldehyd und Essigsäure.

Eine Menge organischer Materien nehmen, wie aus den schönen Untersuchungen Schönbein's bekannt ist, mit Luft in Berührung Sauerstoff aus derselben auf, der eine Zeit lang ganz wie im Platin das Vermögen behält, andere Materien zu oxydiren. Man kann bekanntlich mit Terpentinöl, Aether, Aldehyd, Bittermandelöl, die man mit Luft geschüttelt hat, schweflige Säure in Schwefelsäure überführen; Indigtinctur ähnlich wie mit Chlorwasser zerstören; selbst schweflige Säure, und sehr viele feste organische Materien besitzen im Zustande der Sauerstoffaufnahme bei gewöhnlicher Temperatur das Vermögen, auf andere organische und unorganische Körper oxydirend zu wirken.

An festen organischen Substanzen, die sich im Zustande der Verwesung oder Fäulnifs befinden, ist diese merkwürdige Eigenschaft schon vor 30 Jahren von de Saussure (Bibl. universelle de Genève, Febr. 1834) beobachtet worden, und seine schönen Versuche sind es, wie ich glaube, werth, in das Gedächtnifs der Chemiker zurückgerufen zu werden.

„Wenn Dammerde oder der in verschiedenen Bodenarten enthaltene Humus, oder feuchte, in Gährung übergegangene Pflanzensamen in einer mit Sauerstoff gefüllten Glocke verweilen, so verwandelt sich dieses Gas allmälig in Kohlensäure." Diefs ist keine besonders auffällige Thatsache, aber die folgende ist es um so mehr. „Setzt man nämlich dem Sauerstoffgas Wasserstoffgas zu, so wird dieses Gas zu Wasser oxydirt." „Für je 2 Volumen Wasserstoffgas verschwindet 1 Volum Sauerstoffgas."

„Kohlenwasserstoffgas, Kohlenoxydgas und das durch Zersetzung von Wasser durch Eisen in der Glühhitze erzeugte Wasserstoffgas verschwinden nicht, wenn sie dem gewöhnlichen, mittelst Zink und Säure erhaltenen Wasserstoffgas in dem explosiven Gasgemenge substituirt werden." „Diese verwesenden Materien wirken in derselben Weise

auf das Gemenge von Sauerstoff- und Wasserstoffgas ein, wie reine Platinflächen, und solche Gase, welche die Platinwirkung hemmen, wie Kohlenoxyd oder ölbildendes Gas, verhindern auch hier die Verbindung.“

Nichts kann hier wie ich glaube klarer sein, als dafs die Oxydation des Wasserstoffs in Berührung mit verwesenden Materien und Sauerstoffgas ein rein chemischer Procefs ist, der durch die Versuche von Schönbein näher erläutert und durch die Bildung von ozonisirtem Sauerstoff oder Wasserstoffsuperoxyd erklärt worden ist.

Die Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure bei Gegenwart von alkalischen Basen in humushaltiger Ackererde beruht auf demselben Grunde.

Es ist offenbar, dafs verwesende Substanzen den Sauerstoff aus der Luft zu verdichten und in einen Zustand zu versetzen vermögen, in welchem er fähig ist, eine Verbindung mit anderen Stoffen einzugehen, die ohne Vermittelung der Sauerstoff anziehenden Substanzen sich bei niederen Wärmegraden nicht damit verbinden.

Denkt man sich an der Stelle des Wasserstoffs in den Versuchen von de Saussure Weingeistdampf in Berührung mit dem verwesenden Holze oder einer ähnlich wirkenden organischen Materie, so hat man die Erklärung der Essigsäurebildung aus Alkohol. In Folge der Oxydation seines Wasserstoffs wird der Alkohol zuerst zu Aldehyd, der für sich durch weitere Sauerstoffaufnahme in Essigsäure übergeht. Es ist bekannt, dafs die Theorie der Essigsäurebildung zuerst von Doebereiner durch seine Untersuchung: „das Verhalten des Platinmohrs zu Luft und Weingeistdampf“, begründet worden ist, und dafs auf dieser Theorie das in Deutschland und anderen Ländern übliche, von Schützenbach im Jahr 1823 zuerst eingeführte Verfahren der Schnellessigfabrikation aus verdünntem Alkohol beruht.

In diesen Fabriken, deren nähere Beschreibung nicht hierher gehört, dienen Hobelspäne von Holz oder auch Holzkohle in groben Stücken als Vermittler des Oxydationsprocesses.

In der hiesigen Essigfabrik des Herrn Riemerschmied, einer der gröfsten und bestgeführten in Deutschland, empfängt der verdünnte Alkohol während des ganzen Betriebes keinen fremden Zusatz und aufser Luft und der Holz- oder Kohlenoberfläche ist kein fremder Stoff hierbei wirksam; dem frisch aufzugebenden verdünnten Alkohol wird nur etwas von dem Ablaufe der vorhergegangenen Operation, d. h. unfertiger Essig, beigemischt.

Auf meine an Herrn Riemerschmied gestellte Anfrage über die Mitwirkung der Mycoderma aceti an der Essigbildung empfing ich von ihm folgende Auskunft.

„Beifolgend eine Probe von einem Buchenholzspan aus der untersten Schichte eines Essigbilders, der *ununterbrochen seit 25 Jahren nach derselben Art und Weise im Betriebe ist.*"

„Andere Späne, seit 30 Jahren verwendet, sind mir gegenwärtig unzugänglich, lassen jedoch für die Essigbildung nichts zu wünschen übrig. So weit sie beobachtbar sind, erscheinen sie frei von Mycoderma aceti und sind besonders in den höheren Partieen des Ständers nur mit einem Ueberzug von Unreinigkeiten bedeckt, welchen das abtropfende Essiggut auf sie ablagert. Die Essigbilder von circa 1 Meter Durchmesser und $2^1/_2$ Meter Höhe nach Abzug der Aufgufs- und Sammeträume verarbeiten in 24 Stunden $2^3/_4$ bis 3,2 Liter absoluten Alkohol."

Aus der letzteren Angabe berechnet sich, dafs ein fortdauernd arbeitender Essigbilder in drei Tagen 1 Hectoliter Wein von 9 pC. Alkohol in Essig überführen könnte, in einem Jahre 120 Hectoliter Wein.

Wenn die Bildung von Essigsäure bedingt wäre von dem Wachsen und der Entwickelung der Essigmutter, so wird man wohl annehmen dürfen, dafs sich dieser Pilz in irgend einem Verhältnisse zur erzeugten Essigsäure vermehren müsse, bei Anwendung von Alkohol sowohl wie von gegohrenen Flüssigkeiten.

Diefs geschieht in der That bei Verwendung von Wein und in besonders hohem Grade bei gegohrener Biermaische, welche stickstoffhaltige Materie und Phosphate, die Nährstoffe der Mycoderma aceti, in reichlicher Menge enthält; ihre Bildung ist in den Essigfabriken, welche diese Biermaische zur Essigbildung verwenden, eine Quelle stets sich wiederholender Störungen, da die Zwischenräume der Holzspäne oder Kohlen in den Essigbildern, durch welche die Luft circuliren mufs, allmälig durch das Ueberwuchern der Essigmutter zuwachsen, in welchem Falle dann die Essigbildung aufhört.

Aber in dem verdünnten Alkohol, der in der Schnellessigfabrikation zur Essigbildung dient, sind die Nährstoffe des Essigpilzes ausgeschlossen und es wird Essigsäure erzeugt ohne Mitwirkung desselben. Enthält der Branntwein Amylalkohol, so entsteht gleichzeitig Valeriansäure, die man in dem Essig liebt.

Auf dem Holzspan, welcher 25 Jahre lang in der Riemerschmied'schen Fabrik zur Essigbildung gedient hat, war auch mit dem Mikroscope keine Mycoderma aceti wahrnehmbar; er hatte die braune Farbe von verwesendem Holze angenommen, aber die Structur war ganz unverändert.

Es ist ganz unbezweifelbar, dafs die Essigmutter die Oxydation des Alkohols zu Essig zu vermitteln vermag, aber diese Wirkung beruht nicht auf einem physiologischen Vorgange. Der Alkohol bedarf zu seinem Uebergange in Essigsäure nur Sauerstoff, den ihm die Mycoderma aceti aus ihrer

Substanz heraus nicht geben kann und nicht giebt. Die Analyse der Luft, welche die Essigbilder verläſst, beweist, daſs der zur Oxydation des Alkohols dienende Sauerstoff von der Luft genommen wird, und der einzige Antheil, den die Essigmutter an diesem Processe nimmt, kann nur darin bestehen, daſs durch sie diese Aufnahme vermittelt wird; sie ist nur durch diese chemische Eigenschaft wirksam und kann als lebende Pflanze durch eine ganze Anzahl todter Stoffe und Pflanzentheile vertreten werden *).

Aus diesen bekannten und wohlerwiesenen Thatsachen ergiebt sich, *daſs die Essigbildung aus Alkohol nicht bedingt ist durch einen physiologischen Proceſs*; *die Essigsäure ist nicht ein Product der Mycoderma aceti*, *sondern das Product eines Oxydationsprocesses.*

---

*) Die nach der Gährung von Bier und zuckerarmem Most, in dem Wein, im Verhältniſs groſse Menge zurückbleibende stickstoffhaltige Materie ist wegen ihrer groſsen Anziehung zum Sauerstoff eine Hauptursache der Verderbniſs und der Essigbildung im Wein.

In der Bierfabrikation sucht man durch Zusatz von Gyps zur kochenden Bierwürze den Gehalt an stickstoffhaltiger Materie im Ganzen zu verkleinern und durch eine sehr niedere Temperatur bei der Gährung die Essigbildung zu verhüten, was nicht vollständig gelingt.

In der Branntweinfabrikation aus Kartoffeln und besonders aus Mais, hat man seit einigen Jahren in der schwefligen Säure ein ganz ausgezeichnetes Mittel entdeckt, um die Ausbeute von Alkohol durch die Verhinderung der Essigbildung zu vergröſsern. In Oesterreich und Ungarn ist das Verfahren als Geheimniſs von einzelnen Fabrikanten zu hohen Preisen erworben werden. Man wendet eigene Apparate aus Guſseisen an, in denen Schwefelsäure mit Holzkohle erhitzt wird; die gebildete schweflige Säure wird im Wasser aufgefangen und mit diesem „Gaswasser" der Mais eingemaischt. Ein mäſsiger Gehalt an schwefliger Säure hat auf die Gährung der Bierwürze und die des Zuckers durch Bierhefe, wie ich mich selbst durch besondere Versuche überzeugt habe, so gut wie keinen Einfluſs.

Alle Zersetzungsprocesse organischer Materien lassen sich, wie ich glaube, in drei bestimmte Gruppen ordnen.

In die erste Gruppe gehört die Alkohol-, Milchsäure-, Buttersäuregährung und die Fäulnifs thierischer Substanzen; diese Processe verlaufen, wenn sie einmal begonnen haben, ohne weitere Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft.

Die zweite und dritte Gruppe umfafst die Essigsäure-, Salpetersäure- u. s. w. Bildung, ferner die Harngährung; in beiden nimmt der Sauerstoff der Luft einen ganz bestimmten bedingenden Antheil.

Die Eigenthümlichkeit der Harngährung oder einer Art von Harngährung ist zuerst von Gay-Lussac beobachtet worden; er fand, dafs frischer Harn in einem ganz damit angefüllten reinen Glasgefäfse monatelang sich unzersetzt erhält; enthält das Glas zur Hälfte Luft und Harn, so wird der Sauerstoff der Luft absorbirt und eine entsprechende Menge Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak umgewandelt; die weitere Zersetzung hat damit eine Grenze und beginnt erst mit der Erneuerung des Sauerstoffs wieder, bis zuletzt aller Harnstoff umgewandelt ist.

Mit der Zersetzung des Harnstoffs geht die Oxydation der gefärbten Harnbestandtheile parallel, und es bildet sich im Harn eine kleine Menge Essigsäure.

Das ganz Eigenthümliche in der Harngährung ist, dafs zwei Processe nebeneinander vor sich gehen, ein Oxydationsprocefs und ein Spaltungsprocefs; während ein oder mehrere Harnbestandtheile sich oxydiren, wirken diese im und wie es scheint, durch den Act der Oxydation auf den Harnstoff genau so, wie ein Ferment (wie z. B. die Bierhefe) auf Rohrzucker ein; der Harnstoff nimmt die Elemente des Wassers auf und spaltet sich wie der Zucker, ohne sonst Theil an den Oxydationsprocessen zu nehmen; Gährungen dieser Art

kommen übrigens auch bei thierischen Stoffen vor, wenn man während ihrer Fäulnifs den Zutritt der Luft nicht abschliefst.

Die Gährung des Dextrins in der Bierwürze bietet eine ganz ähnliche Erscheinung dar.

Ich habe Gelegenheit gehabt, in einer grofsen Reihe von Versuchen, welche Dr. Lermer in meinem Laboratorium angestellt hat, die Beobachtungen von Musculus bestätigt zu sehen, wonach durch die Wirkung der Diastase auf Stärkemehl nur ein Theil desselben in Zucker übergeführt wird.

Beim Einmaischen von Gerstenmalz wirkt ein grofser Ueberschufs von Diastase auf das darin vorhandene Stärkemehl ein; aber es wird im besten Falle nur die Hälfte der dem Stärkemehl entsprechenden Zuckermenge gebildet. Aus Malz, welches mit verdünnter Salzsäure 12 Stunden lang erhitzt 74 pC. Zucker gab, erhielt man beim Einmaischen bis zum Verschwinden aller Jodreaction nur 34 pC. Zucker. Eine mit Bierhefe versetzte Dextrinlösung geht nicht in Gährung über; bei einem Zusatz von Zucker zu dieser Mischung zersetzt sich aber ein grofser Theil des Dextrins ganz wie der Zucker in Alkohol und Kohlensäure *).

Der Einflufs der Bewegung, in welche die Zuckeratome durch die Wirkung der Hefe versetzt wurden, auf das Dextrin, auf welches die Hefe für sich nicht wirkt, scheint hier ganz evident zu sein; ehe das Dextrin in Alkohol und

*) 300 CC. einer Maische, welche 8,449 Grm. Zucker enthielten, wurden mit 10 CC. Hefe bei + 18° C. der Gährung überlassen; als nach sechs Tagen aller Zucker verschwunden war, wurde in der gegohrenen Flüssigkeit der Alkohol bestimmt; es wurden 17,65 Grm. Weingeist von 0,94 spec. Gew. = 6,942 Alkohol erhalten. Nach dem Zuckergehalte hätte die Flüssigkeit nur 4,317 Grm. Alkohol liefern sollen.

Kohlensäure zerfiel, mufste es in Zucker übergeführt worden sein *).

Aufser der Bierhefe und der Essigmutter, die leicht und in Menge gesammelt und in reinem Zustande dargestellt werden können, sind die anderen Fermente in ihren chemischen Beziehungen kaum gekannt; es ist zu hoffen, dafs bei eingehenderem Studium ihrer Eigenthümlichkeiten ihr Einflufs auf die Bildung von Milchsäure oder Buttersäure u. s. w. in ähnlicher Weise erklärbar sein wird, wie die Zersetzung des Zuckers in der Alkoholgährung oder die Bildung der Essigsäure durch Mycoderma aceti.

Es liefse sich erwarten, dafs wenn chemische Ursachen oder Vorgänge die Wirkung der Hefenzelle in der Alkoholgährung bedingen, dafs äufsere chemische Einwirkungen einen gewissen Einflufs auf den Verlauf der Gährung ausüben müssen.

Ueber den Einflufs chemischer Agentien auf die Zuckergährung liegen bereits viele Beobachtungen vor, und obwohl manche Resultate, die ich erhielt, ebenfalls bekannt sind, so dürfte die Bestätigung derselben immerhin von einigem Interesse sein.

Eine Spur *Quecksilberoxyd* hebt die Wirkung der Hefe auf den Zucker völlig auf (Colin). Ganz auf dieselbe Weise

---

*) Aus 385 CC. Bierwürze aus der hiesigen Sedlmayer'schen Brauerei, welche 22,86 Grm. Zucker enthielten, wurden nach der Gährung 25,72 Grm. Destillat von 0,869 spec. Gew. = 18,0 Grm. Alkohol erhalten. Nach dem Zuckergehalte hätte nur 11,683 Grm. Alkohol erhalten werden sollen und der Ueberschufs könnte in beiden Versuchen nur von dem Dextrin geliefert worden sein.

Die Menge des in der Gährung zersetzten Dextrins scheint übrigens sehr abhängig von der Temperatur der gährenden Würze zu sein. Aus 500 CC. derselben Würze in dem Keller des Herrn Sedlmayer bei + 8° C. vergohren, wurden 13,897 Grm. Alkohol erhalten. Die Zuckermenge in der Würze betrug 28,125 Grm., woraus 14,37 Grm. Alkohol gebildet werden könnte.

wirkt Quecksilberoxyd auf Hefenwasser; setzt man demselben etwas frisch niedergeschlagenes rothes Oxyd zu, filtrirt ab und mischt das klare Filtrat mit einer Lösung von Rohrzucker, so wird dieser nicht in Traubenzucker umgewandelt.

Eine ganz gleiche Wirkung haben Kupferoxydsalze auf die Gährmischungen. Die Hefe nimmt das Kupfersalz auf und färbt sich grün, sie wirkt in diesem Zustande nicht mehr auf Zucker.

Eisenoxydsalze der Gährmischung zugesetzt färben die Hefe schmutzig gelb; nach 2 bis 3 Tagen entfärbt sich die Hefe wieder und es tritt sodann eine langsame regelmäfsige Gährung ein.

Um Wiederholungen zu vermeiden bemerke ich, dafs ich zu den folgenden Versuchen jederzeit Mischungen verwendet habe, welche 5 Grm. Zucker und die gleiche Menge ausgewaschene und aufgeschlämmte Bierhefe enthielten, und zwar so, dafs mit allen Zusätzen das Gesammtvolum stets 100 CC. betrug; der einen oder mehreren dieser Mischungen wurden verschiedene Materien zugesetzt, um ihre Wirkung auf den Verlauf der Gährung zu prüfen; eine blieb ohne Zusatz und diente zur Controle.

Wenn in den Mischungen die Gährung in gleichen Zeiten und Verhältnissen ungleich verlief, so liefs sich diefs leicht durch die Bestimmung des Zuckers am Ende des Versuches ermitteln; wurde in der Controlmischung, die keinen Zusatz erhalten hatte, weniger gefunden als in der oder den anderen, so war in diesen letzteren selbstverständlich die Gährung verlangsamt worden.

Zur Zuckerbestimmung diente in der Regel die Fehling'sche Probe und eine neue Methode mit Cyanquecksilber, welche sehr genaue Resultate giebt, die ich später beschreiben werde.

Kochsalz und Chlorkalium schienen die Gährung gleichmäfsig um etwas zu beschleunigen.

In den Gährmischungen mit den beiden Chlormetallen waren in 16 Stunden etwa $5^1/_2$ pC. Zucker mehr zersetzt worden.

Aetzkali, -Natron und Ammoniak in solcher Menge den Gährmischungen zugesetzt, dafs die Flüssigkeit stark alkalisch reagirte, hinderten die Gährung nicht; es dauerte aber viel länger, ehe sich eine Gasentwickelung bemerklich machte, da die freiwerdende Kohlensäure zuerst von diesen Alkalien in Beschlag genommen wurde, bis sie sich in doppelt-kohlensaure Salze verwandelt hatten.

Chloroform. — Durch Chloroform wird die Gährung auffallend verlangsamt.

Nach dem Zusatz von 30 CC. einer filtrirten klaren Lösung von Chloroform in erwärmtem Wasser, frei von suspendirten Tröpfchen, wurden die Mischungen 15 bis 18 Stunden der Gährung überlassen. Es waren zersetzt in der

	I.	II.	III.	
Gährmischung mit Chloroform	0,240	1,240	4,000	Grm. Zucker
Controlmischung	1,670	2,230	4,340	„ „

Die Gährmischung I. wurde nach 18 Stunden, die II. nach 15 Stunden, die III. nach 40 Stunden auf ihren Zuckergehalt untersucht.

Auf 100 Zucker in den Controlmischungen in derselben Zeit waren im Versuch I. in Gegenwart von Chloroform nur 14 pC., im Versuch II. nur 55 pC. Zucker zersetzt worden.

Das Chloroform löst sich nur in sehr geringer Menge im Wasser und wenn man sich das Chloroformwasser mit seinem gleichen Volumen Chloroformdampf gesättigt denkt, so macht diefs nur $^1/_3$ von dem Volumen der Gährmischung aus, und man ist wohl berechtigt, die Wirkung des Chloro-

forms auf die Hefe als eine ziemlich mächtige zu bezeichnen. Wenige Tropfen Chloroform zu 100 CC. Gährmischung zugesetzt, hindern die Gährung vollständig.

Chinin. — Meine Versuche über die Wirkung des Chinins auf die Gährung bestätigen die Resultate, welche von Dr. Kerner und Anderen bereits erhalten worden sind; die Gährung wird durch kleine Mengen von Chinin verzögert, durch gröfsere ganz unterdrückt. Bei einem Zusatz von 0,2 Grm. schwefelsaurem Chinin enthielt die Gährmischung nach 48 Stunden noch 4,75 Grm. Zucker. In der Controlmischung hingegen waren die darin enthaltenen 5 Grm. Zucker völlig zersetzt.

Nicotin. — Das Nicotin in neutralen Lösungen scheint die Gährung etwas zu beschleunigen. Bei einem Zusatz von 0,5 Grm. salzsaurem Nicotin verhielten sich nach 14 Stunden die zersetzten Zuckermengen in der mit Nicotin versetzten und der Controlmischung wie 11 : 10; in der reinen Zuckerlösung war also $^1/_{10}$ Zucker unzersetzt geblieben; nach 36 Stunden wie $29^1/_2$: $26^1/_2$, was dasselbe Verhältnifs ist; die Beschleunigung schien demnach in beiden Proben die nämliche zu sein.

Strychnin. — Die Wirkung des Strychnins ist eigener Art; bei Zusatz von kleinen Mengen wird die Gährung anfänglich beschleunigt, später verlangsamt; die mit Strychnin versetzte Gährmischung entwickelte in den ersten 6 Stunden sehr viel mehr Gas als die Controlmischung; sie schäumt stärker und der Schaum erfüllt häufig das ganze Gefäfs und steigt leicht über.

In zwei Gährmischungen, von denen der einen 0,010 Grm., der anderen 0,100 Grm. salzsaures Strychnin zugesetzt waren, verhielten sich nach 4 Stunden die vergohrenen Zuckermengen zu der vergohrenen Zuckermenge der Controlmischung wie 15 : 14 : 13; nach 18 Stunden wie 24 : 24 : 25,7; es hatte demnach, wie es scheint, in den ersten vier Stun-

den eine Beschleunigung, in den folgenden eine Verzögerung der Gährung stattgefunden.

Die Verzögerung tritt noch entschiedener hervor, wenn der Strychninzusatz vergröfsert wird; bei einem Zusatz von 0,2 Grm. salzsaurem Strychnin waren zersetzt :

in der Strychninmischung . .	3,090 Grm.	Zucker
„ „ Controlmischung . . .	3,680 „	„

Kreatin und *Kreatinin*. — Von diesen beiden Stoffen schien das Kreatin die Gährung zu verzögern, das Kreatinin dagegen zu beschleunigen; das Kreatin verwandelt sich hierbei zum Theil in Kreatinin.

Cyanwasserstoffsäure. — Es genügen aufserordentlich geringe Mengen Blausäure, um die Gährung zu verlangsamen und ganz zu unterdrücken.

In einer Gährmischung, der man 0,3 CC. verdünnte Blausäure, entsprechend 0,018 Grm. wasserfreier Säure, zugesetzt hatte, waren nach 16 Stunden zersetzt 0,60 Grm., in der Controlmischung hingegen 3,40 Grm. Zucker, also ungefähr 6mal mehr; bei mehr Blausäure tritt keine Gährung ein.

Die Wirkung der organischen Materie im Hefenwasser auf Rohrzucker wird durch Blausäure nicht gehindert. Wenn man Hefenwasser mit einigen Tropfen Blausäure und einer Lösung von Rohrzucker versetzt und einige Stunden stehen läfst, so findet sich in der Flüssigkeit eine gewisse Menge Traubenzucker; sättigt man die Flüssigkeit mit Quecksilberoxyd, filtrirt ab und erhitzt unter Zusatz von Natronlauge, so entsteht eine graue Fällung von metallischem Quecksilber. Die Eigenschaft, in alkalischer Lösung das Cyanquecksilber zu reduciren, kommt nur dem Traubenzucker und nicht dem Rohrzucker zu.

Die Blausäure besitzt aber dennoch eine bemerkliche Wirkung auf das Hefenwasser; es ist erwähnt worden, dafs

das Hefenwasser an der Luft stehend unter Sauerstoffaufnahme sich trübt und einen weifsen flockigen Niederschlag absetzt; häufig entsteht auch auf seiner Oberfläche eine Schimmelhaut. Diese Veränderung scheint durch die Blausäure gänzlich verhindert zu werden; mit einer Spur Blausäure vermischt bleibt das Hefenwasser wochenlang wasserhell und man bemerkt keinen Niederschlag und keine Schimmelbildung.

Die Verzögerung der Gährung durch Blausäure ist bereits von Schönbein beobachtet worden; bemerkenswerth für ihre Wirkung scheint zu sein, dafs die gährungserregende Eigenschaft der Hefe durch Blausäure nicht zerstört wird; Hefe, die mit ziemlich starker Blausäure längere Zeit in Berührung war, brachte nach der Entfernung der Blausäure durch Auswaschen eine ganz normale Gährung in Zuckerwasser hervor.

Es scheint sonach, dafs die Blausäure keine Zersetzung des Zelleninhaltes bewirkt und keine dauernde Verbindung mit einem seiner Bestandtheile eingeht, sondern dafs durch ihre Gegenwart, wie durch schwaches Kreosotwasser oder Carbolsäure, die in der Zelle vorhandene innere Bewegung gehemmt wird.

Bringt man Hefe mit wässerigem Wasserstoffhyperoxyd in Berührung, so wird dieses rasch unter lebhafter Entwickelung von Sauerstoffgas zersetzt, wie Schlofsberger bereits gefunden hat; beim Zusatz von Blausäure zur Hefe wird die zersetzende Wirkung derselben auf das Wasserstoffsuperoxyd aufgehoben; man bemerkt alsdann keine Gasentwickelung.

Dieses Verhalten erinnert an die merkwürdigen Beobachtungen Schönbein's über die Wirkung der Blausäure auf den Blutfarbstoff und auf fäulnifsfähige Materien; er fand bekanntlich, dafs frisches oder mit Wasser verdünntes Blut mit einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd vermischt, den

Gleichgewichtszustand der Bestandtheile dieser losen Verbindung in der Art stören, dafs sie rasch und unter Aufschäumen in Sauerstoffgas und Wasser zerfällt, und dafs durch Beimischung einer sehr geringen Menge Blausäure die zersetzende Wirkung des Blutroths gänzlich vernichtet wird; die Mischung wird alsdann dunkelschwarzbraun, ähnlich wie durch Schwefelwasserstoff.

Es ist bekannt, dafs reines farbloses Blutserum, von der Concentration wie im Blut, wochenlang an der Luft stehen kann, ohne in Fäulnifs überzugehen, während defibrinirtes Blut für sich, die Mischung also von Blutserum mit Blutkörperchen, sehr rasch in stinkende Fäulnifs übergeht.

Der Blutfarbstoff wirkt in diesem Falle, wie es scheint, auf das Blutalbumin ähnlich wie die Hefe auf Zucker ein.

Ein Zusatz von $^1/_{1000}$ Blausäure zum Blut unterdrückt die Fäulnifs desselben auf lange Zeit, ganz wie sie die Gährung des Zuckers verhindert.

Strychnin, Chinin, Pyrogallussäure, aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd hindern die Wirkung des Blutfarbstoffs auf das Wasserstoffsuperoxyd nicht; auch nicht Chloroform und Chloralhydrat; das Chloroform färbt das mit Wasser verdünnte Blut bemerklich heller, Chloralhydrat umgekehrt sehr dunkel, auch in schwach saurer Lösung.

Thénard hat beobachtet, dafs frisches wohlausgewaschenes weifses Blutfibrin die nämliche Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd hervorbringt, welche Schönbein am Blutroth beobachtet hat; in einer wässerigen Lösung des Wasserstoffsuperoxyds bedeckt sich jede Fibrinfaser mit Gasblasen, welche bewirken, dafs sie sich an die Oberfläche der Flüssigkeit erheben.

Läfst man das Blutfibrin mit ein Paar Tropfen verdünnter Blausäure benetzt eine Stunde stehen, so wird seine

Wirkung auf das Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls unterdrückt.

In dem Verhalten der Hefenzelle gegen chemische Agentien, gegen Strychnin, Chloroform, Chinin und Blausäure zeigt sich einige Aehnlichkeit mit der Wirkung, welche manche Arzneimittel auf gewisse Theile des lebenden thierischen Körpers ausüben, und sie dürften von diesem Gesichtspunkte aus einiges Interesse darbieten.

Für die Hefe als eine Pflanzenzelle ist es auffallend genug, dafs sie sehr nahe die chemische Zusammensetzung der thierischen Gebilde hat; der Hauptunterschied besteht in der Zellenwand, die bei der Hefenzelle aus einem stickstofffreien Stoffe besteht. Die unorganischen Bestandtheile sind die nämlichen und im grofsen Kali- und Phosphorsäuregehalt sehr ähnlich denen des Muskels; die Producte ihrer Fäulnifs sind von denen einer thierischen Substanz kaum verschieden.

Wir nehmen an, dafs in der lebenden Zelle im thierischen Körper unausgesetzt ein Umsatz, ein Stoffwechsel besteht, ganz wie in der Hefenzelle, und dafs die Wirkung vieler Arzneien auf den lebenden Körper, die des Chinins, Chloroforms, der Blausäure u. s. w. wesentlich auf dem Einflufs beruht, den sie auf den normalen Umsatz äufsern, dafs sie den Zustand und die normale Function der Nerven ändern, indem sie die in denselben vorgehende Bewegung ändern. Manche Wirkungen chemischer Agentien, wie die des Schwefelwasserstoffs und der Pyrogallussäure auf das Blut, sind rein chemischer Natur, aber die des Chinins und der Blausäure, des Strychnins sind nicht so einfach und lassen sich durch chemische Verbindungen oder Zersetzungen allein nicht erklären.

Wir können die Leber und gewisse Drüsen mit einem Systeme von Hefenzellen vergleichen, in welchem während ihres Aufbaues aus den Bestandtheilen des Blutes eigenthüm-

liche Verbindungen gebildet werden, die den Inhalt der Zellen ausmachen, Verbindungen von einem vorübergehenden Bestande, und die, indem sich ihre Bestandtheile wieder lösen oder in andern Richtungen ordnen, eine bestimmte Wirkung auf das Blut und seine Bestandtheile ausüben, ähnlich wie die Hefenzelle auf die Bierwürze wirkt, welche, indem sie den Zucker zersetzt, sich stets dabei wieder neu generirt.

Die kürzlich von Schmulewitsch unter Ludwig's Leitung gemachte Beobachtung, dafs die Leber eines soeben getödteten Kaninchens beim Durchleiten von defibrinirtem Hundeblut stundenlang Galle absondert, sowie die von Bernard beobachtete Zuckerbildung in der Leber, selbst bei ausschliefslicher Fleischkost, sind in dieser Beziehung von der gröfsten Bedeutung.

Die Thatsache, dafs eine frische, in Stücke zerschnittene Kalbsleber in Wasser von 37 bis 40° C. nach 4 bis 6 Stunden, ohne den mindesten Geruch zu verbreiten, reines Wasserstoffgas in grofsen Blasen entwickelt, deutet, wie ich glaube, auf einen in derselben vorgehenden mächtigen Umsetzungsprocefs, und wenn man die Rolle beachtet, welche eine in dem sauren Secret der Labdrüsen vorhandene organische Materie in der Verdauung spielt, und sich an die Eigenthümlichkeiten des Speichels und des Pankreassecretes erinnert, so kann man sich kaum der Ansicht verschliefsen, dafs eine Menge von Vorgängen im thierischen Körper abhängig sind von der nämlichen Ursache, welche der Hefe ihre so merkwürdigen Wirkungen verleiht.

III. Die Quelle der Muskelkraft.

Auf ganz allgemeine Erfahrungen gestützt, habe ich früher die Ansicht ausgesprochen, dafs in dem Stoffwechsel, im Besonderen in der Umsetzung der stickstoffhaltigen Be-

standtheile des Muskels, die Quelle der mechanischen Effecte des thierischen Körpers gesucht werden müsse; die Arbeitsleistungen zweier Individuen sollten hiernach im Verhältnifs stehen zu ihrer Muskelmasse und ihre Dauer im Verhältnifs zu der Zufuhr von Stoffen, welche geeignet sind, die umgesetzten Theile der Muskelmasse stets wieder herzustellen.

Die ausführlichen und mit aller Umsicht angestellten Untersuchungen von Playfair über den Bedarf verschiedener Gesellschaftsclassen an Albuminaten in der täglichen Nahrung schienen keinen Zweifel in Beziehung auf die Richtigkeit dieser Ansicht zu lassen; er wies nach, dafs überall und in allen Verhältnissen der arbeitende Mann in der Mischung seiner Speisen einer gröfseren Menge von Albuminaten bedarf, als der ruhende, wenn seine Arbeitskraft und Gesundheit erhalten werden soll; so in Gefängnissen, in Arbeitshäusern, bei Soldaten im Kriege und Frieden u. s. w.

Auch ist den Ergebnissen der umfassenden Arbeit von Playfair kein ernster Widerspruch in einer gleichwerthigen Untersuchung entgegengesetzt worden. Man hat einzelne Beobachtungen gegen seine Schlüsse geltend gemacht, aber ich glaube, man sollte sie mit eben der Vorsicht aufnehmen, wie die in Bayern landläufige Ansicht, dafs das Bier ein sehr gutes Nahrungsmittel sei, und dafs stark arbeitende Männer ihre Kraft vorzugsweise dem Biergenusse verdankten; die genaue Ermittelung der Diät der Bräuknechte in einer der gröfsten Münchener Brauereien ergiebt dagegen, dafs diese Arbeiter, welche die gröfste Menge Bier geniefsen, die stärksten Fleischesser sind *).

*) In der hiesigen Sedlmayer'schen Brauerei verzehrten vom 1. October bis 30. April 95 Arbeiter, 6 Mägde und 9 Kinder, im Ganzen 112 Personen, 11,189 Kil. Brod, 17,870 Kil. Fleisch und 159,120 Liter Bier. Rechnet man 6 Mägde und 9 Kinder =

Die Frage über die Quelle der Muskelkraft ist durch einen Schlufs verwirrt gemacht worden, welcher als irrig sich erwiesen hat und den ich selbst verschuldet habe. Wenn die sich umsetzende Muskelsubstanz die Quelle der Muskelkraft und das letzte stickstoffhaltige, durch Mitwirkung des Sauerstoffs gebildete Product dieses Umsatzes, der Harnstoff ist, so mufste sich, diefs war der Irrthum, aus der Menge des Harnstoffs die Arbeitsleistung erschliefsen lassen. Mit der Arbeit mufste der Umsatz und mit diesem der secernirte Harnstoff im Verhältnifs stehen.

Die ersten Thatsachen gegen die Ansicht, dafs der Harnstoff ein Mafs der Muskelarbeit sei, sind von Dr. Bischoff in seiner Arbeit über den Harnstoff als Mafs des Stoffwechsels, sodann in der von Bischoff und Voit in München unternommenen, noch umfassenderen Untersuchung, die man als eine Fortsetzung der Giefsener Versuche ansehen mufs, ermittelt worden. Es ist wohl kaum nöthig, hier zu bemerken, dafs ich an diesen Arbeiten stets das lebhafteste Interesse nahm, wie denn meine Methode, den Harnstoff durch salpetersaures Quecksilberoxyd zu bestimmen, dadurch hervorgerufen worden ist.

In diesen Versuchen wurde ein Hund mit bekannten Quantitäten Fleisch und Fett, mit Fleisch allein, mit Fleisch und Kohlehydraten und Leim gefüttert und die täglich secernirte Harnstoffmenge bestimmt.

Die Menge des Stickstoffs im Fleisch und Harn war bekannt und in der Rechnung liefs sich annehmen, dafs wenn der Stickstoff im Harn dem des genossenen Fleisches gleich gefunden wurde, dafs das ganze Fleisch umgesetzt worden

---

9 Arbeitern, so wurde per Kopf verzehrt täglich 810 Grm. Fleisch. Die Arbeit der Brauknechte ist die schwerste von allen und nur sehr starke Männer eignen sich dazu.

sei; war die Harnstoffmenge kleiner, so mufste ein Theil des genossenen Fleisches im Körper geblieben oder angesetzt, war die Harnstoffmenge gröfser, so mufste der Ueberschufs von den Körpertheilen geliefert worden sein.

Zu den wichtigsten Resultaten dieser Versuche gehören die folgenden :

Bei einem gewissen Verhältnifs von Fleisch und Fett liefs sich das Versuchsthier dauernd auf seinem Gewichte erhalten. In diesem Falle erschien aller Stickstoff im Harn in der Form von Harnstoff, und da keine Gewichtszunahme statthatte, so mufste das Fett zur Respiration verbraucht worden sein.

Es zeigte sich nun, dafs bei Vermehrung der Fleischration, ohne Verminderung des Fettes, die secernirte Harnstoffmenge in eben dem Verhältnisse stieg, als man mehr Fleisch zugesetzt hatte, und dafs das Körpergewicht zunahm.

Der damals herrschenden Ansicht entgegen, dafs das Fett den Umsatz im Körper beschränke, indem es weit geeigneter zu sein schien, sich mit dem Sauerstoff zu verbinden als das Fleisch, ging aus diesem Versuche das Umgekehrte hervor; das Plus des Fleisches trat an die Stelle von Fett in die Respirationsarbeit ein, und während vorher das Fett vollkommen aufgebraucht wurde, blieb bei mehr Fleisch ein Theil desselben im Körper zurück.

Diese Thatsache gewinnt in einer besonderen Beziehung eine hohe Bedeutung, insofern sie beweist, dafs in dem thierischen Körper eine Einrichtung besteht, welche die Vermehrung des Blutes oder der Bestandtheile des Blutes, über eine gewisse Grenze hinaus hindert. Wird ein Ueberschufs von Albuminaten über seinen Bedarf zugeführt, so werden diese auf die rascheste Weise entfernt.

Die nämlichen Ursachen, welche diesen Ueberschufs zerstören, können im normalen Zustande der Ernährung auf die

Blutbestandtheile selbst keine Wirkung haben; denn diese würden sonst beim Mangel an Ersatz durch die Nahrung oder im Hungerzustande, eben so rasch dem zerstörenden Einflusse dieser Ursachen verfallen müssen, als wie ihr Ueberschufs in der Nahrung verfällt.

Die Herren Bischoff und Voit zeigten ferner, dafs das Versuchsthier mit fettlosem Fleisch allein, beim Ausschlufs von allem Fett ernährt und auf seinem vollen Gewichte mit sehr schwachen Schwankungen erhalten werden könne. Die secernirte Harnstoffmenge entsprach in diesem Falle dem Stickstoffe des genossenen Fleisches.

Das Gleichbleiben des Körpergewichts zeigte an, dafs das Fett durch Fleisch in dem Respirationsprocesse vollkommen vertreten werden könne; ein Theil des Fleisches hatte unzweifelhaft zur Wärmeerzeugung, ein anderer zum Wiederersatz der umgesetzten Körpertheile gedient.

Das Product war aber in beiden Processen ein und derselbe Körper, nämlich Harnstoff.

Wenn aber Harnstoff ein Product des Stoffwechsels und gleichzeitig ein Product des Respirationsprocesses war, so konnte aus der Menge des secernirten Harnstoffs die Gröfse des Umsatzes, und wenn der Umsatz die Muskelarbeit bedingte, nicht auf die Muskelarbeit geschlossen werden. Die frühere Ansicht konnte nur dann aufrecht erhalten werden, wenn nachweisbar gewesen wäre, dafs die Arbeitsleistungen im Thier im Verhältnifs zur Fleischmenge gesteigert worden waren.

In diesem Falle war anzunehmen, dafs das Fleisch zu Muskel, der Muskel umgesetzt, und die Producte der Umsetzung als Material zur Wärmeerzeugung gedient hätten.

In gewissen Fällen lieferte aber das Versuchsthier zehnmal so viel Harnstoff als bei normaler Fütterung, ohne dafs

ein äufseres Zeichen einer vermehrten inneren Arbeit bemerkbar war.

Aus der Ansicht, dafs der Umsatz der stickstoffhaltigen Körpertheile die Arbeitskraft bedinge und der secernirte Harnstoff ein Mafs derselben sei, folgte von selbst, dafs durch vermehrte äufsere Arbeit der Stoffwechsel beschleunigt und in einer gegebenen Zeit die Harnstoffmenge vermehrt werden müsse.

Diese Betrachtungen führten Voit auf seinen bekannten Versuch, durch welchen er zeigte, dafs bei derselben Nahrung in der Ruhe oder Arbeit die secernirte Harnstoffmenge nicht steigt; er fand sie in beiden Fällen gleich.

Diese Untersuchungen stellten sonach fest, dafs der Harnstoff zwar ein Mafs der im Körper umgesetzten und in der Nahrung zugeführten stickstoffhaltigen Bestandtheile, aber nicht ein Mafs der Arbeitsleistung des Körpers ist; die Vermehrung der Arbeit schien ohne Einflufs auf die Vermehrung des Harnstoffs zu sein.

Wenn man über diese Thatsachen nachdenkt, so sieht man sogleich ein, dafs diefs nicht anders sein kann; denn wenn der Umsatz der Muskelsubstanz stiege mit der Arbeit, so würde, da die Arbeit im Willen liegt, ein Mensch seinen ganzen Muskelvorrath verbrauchen können. Aber die Arbeitsleistungen des Muskels haben eine Grenze; über ein gewisses Mafs hinaus tritt Ermüdung ein. Die Fälle, wo Thiere durch ein Uebermafs von Kraftverbrauch dem Tode verfallen, bedürfen einer besonderen Erklärung.

Die Muskelkraft entspringt aus einem Vorgange im Muskel, es kann so viel davon zur Arbeit verbraucht werden, als verfügbar ist, aber nicht mehr; der Verbrauch der verfügbaren Kraft kann die Vorgänge im Muskel, welcher die Quelle derselben ist, vielleicht in der Zeit beschleunigen, aber die Arbeit an sich ist nicht die Ursache des Umsatzes.

Ueber den Ursprung der Muskelkraft und dafs ihr Sitz im Muskel selbst ist, besteht kein Zweifel, auch darüber nicht, dafs sie aus einer Stoffveränderung oder einem Umsatz der Muskelsubstanz entspringt; aber in Beziehung auf den Vorgang selbst und die Stoffe, welche die Veränderungen erleiden, gehen die Ansichten auseinander.

Nach der einen Ansicht entspringt die Kraft aus einem Umsatz der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Muskels, an welchem der Sauerstoff Antheil nimmt, ohne ihn direct zu bedingen.

Nach der anderen Ansicht hingegen wird die Kraft im Muskel durch die Verbrennung seiner eigenen stickstofffreien oder der stickstofffreien Bestandtheile des durchströmenden Blutes erzeugt.

Was die Fähigkeit der Muskelsubstanz betrifft, zur Erzeugung der Muskelarbeit zu dienen, so kann sie nicht bezweifelt werden.

Ein Fleischfresser kann mit Muskelfleisch allein und beim Ausschlufs aller stickstofffreien Materien ernährt und gesund erhalten werden. Die innere Arbeit und Wärme müssen in diesem Falle durch den Umsatz des Fleisches bestritten werden.

Was die Fähigkeit des Fettes oder der sogenannten Kohlehydrate betrifft, die Arbeitskraft durch ihren Verbrennungsprocefs zu erzeugen, so kann für diese keine gleichwerthige Thatsache geltend gemacht werden.

Ein Thier kann durch Fütterung mit Fett oder Kohlehydraten allein nicht ernährt und arbeitsfähig erhalten werden, es bedarf hierzu stets einer gewissen Menge von Albuminaten oder Muskelsubstanz; die Arbeit steht ferner in keiner Beziehung zu den genossenen stickstofffreien Nährstoffen, sie kann durch ihre Vermehrung im Futter nicht gesteigert werden, sie nimmt durch ihre Verminderung nicht ab, wenn in der Speise oder dem Futter die zur Wärme-

erzeugung fehlende Menge an diesen Stoffen durch ein Aequivalent stickstoffhaltiger Nährstoffe ergänzt wird.

Die allgemeinsten Erfahrungen scheinen hingegen dafür zu sprechen, dafs die Arbeitsleistungen eines Individuums, alle übrigen Bedingungen seiner Ernährung als gegeben gedacht, in einem gewissen Verhältnisse stehen zu der täglich in seiner Nahrung genossenen Menge von Muskelsubstanz oder von Stoffen, die sich zur Erzeugung derselben eignen; dafs die Zufuhr derselben gesteigert werden müsse mit der Arbeit, so dafs also ein arbeitendes Individuum nicht von einem Tag zum andern oder während weniger Tage, sondern während eines Monats oder Jahres mehr davon in seiner Speise bedarf, als ein ruhendes.

Die Anhänger der Ansicht, dafs die Muskelkraft durch die Verbrennung von stickstofflosen Stoffen im Muskel erzeugt werde, bestreiten die Richtigkeit dieser Erfahrungen nicht, sie erklären sie aber in einer anderen Weise.

Diese Ansicht beruht zum Theil auf einigen Thatsachen, welche die Herren Fick und Wislicenus in einer Untersuchung über die Quelle der Muskelkraft ermittelt haben; sie fanden, dafs während der Verrichtung einer äufseren mefsbaren Arbeit, der Erhebung ihres Körpergewichtes auf eine bekannte Höhe, die während der Arbeit und nach fünf Stunden Ruhe secernirte Harnstoffmenge, richtiger Stickstoffmenge, dem Verbrauche einer Eiweifsmenge entsprach, welche verbrannt gedacht, in dem Arbeitsäquivalent der erzeugten Wärme, kaum den dritten Theil der geleisteten Arbeit erkläre. Die Stickstoffmenge der Fäces wurde nicht bestimmt. Während der Arbeit genossen beide Forscher nur stickstofflose Speisen.

Sie zogen hieraus den Schlufs, dafs die Quelle der Muskelkraft nicht in dem Umsatz der Muskelsubstanz und ihrer Verbrennung gesucht werden könne, sondern dafs sie

durch den Uebergang der Bestandtheile der stickstofflosen Nahrungsmittel im Muskel in Sauerstoffverbindungen erzeugt worden sein müsse.

Die von den Herren Fick und Wislicenus angestellte Rechnung scheint auf der Vorstellung zu beruhen, dafs es sich mit der Krafterzeugung im Muskel ähnlich verhalte, wie etwa in einem Schiefsgewehre; man kann sich denken, dafs aus dem Volum der Pulvergase bei der Verbrennung von Schiefspulver sich die Triebkraft der Kugel und umgekehrt aus dem zurückgelegten Weg derselben das Volum der Pulvergase berechnen liefse. Wenn der Vorgang der Krafterzeugung dem im Schiefspulver ähnlich ist, so müfste in der Voraussetzung, dafs die Kraft durch Verbrennung der Muskelsubstanz erzeugt werde und der Harnstoff ein Product derselben sei, die Menge desselben in der That der Arbeitsleistung proportional sein; immer vorausgesetzt, dafs Kraft und Harnstoff in dem nämlichen Momente erzeugt werden. War in dieser Annahme die Menge des Harnstoffs oder secernirten Stickstoffs, der Arbeitsleistung nicht entsprechend, so mufsten, wenn die letztere durch Verbrennung vermittelt wurde, andere und zwar stickstofflose Materien für die Muskelsubstanz eingetreten sein und sich mit dem Sauerstoff verbunden haben.

Es läfst sich wohl nicht annehmen, dafs die genossene stickstofflose Nahrung eine besondere Bedingung für die Krafterzeugung abgegeben habe, indem es wohl als gewifs betrachtet werden kann, dafs die beiden kräftigen Männer auch bei Enthaltung aller Speise und wenn sie anstatt Wein nur Wasser getrunken hätten, das Faulhorn-Hôtel ohne gröfsere Ermüdung erreicht hätten. Für den Schlufs selbst hat diefs selbstverständlich kein besonderes Gewicht, denn wenn sie keine stickstofflose Nahrungsmittel genossen hätten, so

liefse sich annehmen, dafs das Fett von ihren Körpertheilen an ihrer Stelle verwendet worden sei.

Was die beiden Herren an ihrem Körpergewichte nach dem Versuche verloren hatten, scheint von ihnen nicht bestimmt worden zu sein; ihre Schlufsfolgerungen sind natürlich nur richtig, wenn die Voraussetzungen, auf die sie gebaut sind, wahr sind. Es könnte aber doch ganz anders sich verhalten.

Es könnte sein, dafs die Maschine, die wir Organismus nennen, eine viel vollkommenere Einrichtung, als nach den Voraussetzungen der Herren F. und W., vielleicht so vollkommen wie ein menschliches Werk, eine Uhr, besäfse, die wir z. B. durch Aufziehen jeden Tag mit Kraft, ähnlich wie den Körper mit Speise versehen, und die so eingerichtet ist, dafs sie drei und mehr Tage Arbeit verrichten kann, ohne weitere Zufuhr von Kraft, in Folge von angesammelter Kraft; für die Erhaltung des Ganges ist es in beiden Fällen nothwendig, nach Verlauf einer gewissen Zeit die zur Bewegung verbrauchte Kraft wieder zu ersetzen; aber einmal vollständig aufgezogen, ist bis zu einer gewissen Grenze der Ersatz nicht nothwendig. Was an Kraft in einer gewissen Zeit, sagen wir in drei Tagen, mehr ausgegeben als ersetzt worden ist, mufs allerdings nach Verlauf derselben durch stärkere Zufuhr ausgeglichen werden, wenn der ursprüngliche Zustand wieder hergestellt werden soll.

Es könnte ferner sein, dafs der Harnstoff gar kein Verbrennungsproduct der stickstoffhaltigen Muskelbestandtheile ist, und dafs seine Bildung in einer ganz anderen Beziehung zu der Muskelarbeit steht, als wie die Herren F. und W. angenommen haben.

Aus der Arbeit von F. u. W. läfst sich nicht mit vollkommener Klarheit entnehmen, in welcher Weise sie sich den Uebergang der durch die Verbrennung der stickstofflosen

Materien im Muskel erzeugten Wärme in mechanische Effecte denken. Frankland, der ihre Ansichten adoptirt hat, spricht sich hierüber ganz bestimmt aus; er sagt:

„Die verbrennlichen Nahrungsstoffe und Sauerstoff sind beide im Blute, welches sich durch den Muskel bewegt, aber wenn der Muskel in Ruhe ist, so üben beide keine Wirkung aufeinander aus. Sobald hingegen vom Gehirn aus, ein Befehl auf den Muskel wirkt, so wird durch Vermittelung der Nerven die Oxydation bewirkt. Die potentielle Kraft wird zur thätigen Kraft, ein Theil davon wird in Bewegung, ein anderer in Wärme übergeführt. Diefs ist die Quelle der Wärme, diefs die Quelle der Muskelkraft. Der Muskel ist ähnlich dem Stempel und Cylinder in der Dampfmaschine — eine Maschine zur Ueberführung der Wärme in Bewegung, beide sind der Abnutzung unterworfen und bedürfen der Erneuerung; aber die Maschinentheile tragen in beiden Fällen durch ihre eigene Verbrennung zur Erzeugung der Kraft, die sie äufsern, in keinem bedeutenden Grade etwas bei."

Diefs ist ein Bild des Vorganges der Krafterzeugung, wie ihn Frankland und Andere, die ihm beigetreten sind, sich denken.

Der Harnstoff und die Harnsäure sind hiernach die Producte der Abnutzung.

Wäre diese Ansicht richtig, so müfste sicherlich die Muskelmaschine zu den unvollkommensten gerechnet werden, die von Menschenhänden gemacht werden könnte, so grofs erscheint in dem secernirten Harnstoff der tägliche Abgang derselben. Die Roststäbe des Feuerheerdes einer Dampfmaschine nutzen sich so schnell nicht ab.

Es ist gewifs, dafs uns der wunderbare Aufbau des thierischen Leibes und seiner Theile auf lange noch, vielleicht für immer, ein unlösbares Räthsel bleiben wird; aber die Vorgänge in seinen Organen sind physikalischer und chemi-

scher Natur, und es läfst sich nicht verstehen, dafs der Sauerstoff und die verbrennlichen Theile im Blute, eines Befehles von Centralorganen bedürfen sollen, um eine Verbindung einzugehen. Der Antheil, den die willkürlichen Bewegungsnerven an der Muskelthätigkeit nehmen, mufs von ganz anderer Art sein.

Es scheint mir aber nicht angezeigt, die Ansicht von Frankland, F. u. W. vorläufig einer näheren Prüfung zu unterziehen; denn im Ganzen glaube ich, dafs die Forscher, die sich mit der Frage über den Ursprung der Muskelkraft beschäftigten, die Lösung derselben sich zu leicht gedacht haben, und dafs viele Jahre noch vergehen werden, ehe es gelingt, über die richtige Stellung derselben, die dann ihre Lösung vorbereiten wird, ins Klare zu kommen.

Ich habe nicht die Absicht, hier in den Streit einzutreten, und werde meinen Zweck für erreicht ansehen, wenn die folgenden Bemerkungen dazu beizutragen vermögen, über die Verhältnisse, die zu ermitteln hier in Betracht kommen, einiges Licht zu verbreiten.

Ueber die Art und Weise der Wirkung des Sauerstoffs im thierischen Körper scheinen die Naturforscher so ziemlich im Reinen zu sein; der Sauerstoff verbindet sich mit den Elementen der Speisen oder des Körpers; Kohlensäure, Wasser und Harnstoff werden als die letzten Verbrennungsproducte derselben angesehen.

Als Folge dieser Verbrennung entsteht Wärme, die als solche den Körper erwärmt und seine Temperatur erhält oder in Form von mechanischen Effecten sich äufsert.

Kennt man somit die Verbrennungswärme der verschiedenen Nährstoffe, so drückt diese in gewissem Sinne ihren Werth als Krafterzeuger aus.

„Von diesem Gesichtspunkte aus“, sagt Frankland in seiner Abhandlung, „ist es interessant, die verschiedenen

Nährstoffe, welche im allgemeinen Gebrauche sind, auf ihre Fähigkeit zur Erzeugung von Muskelkraft einer Untersuchung zu unterwerfen," und er kommt durch die Bestimmung ihrer Verbrennungswärme zu dem Resultate, dafs bei gleichem Gewichte und in ihrem natürlichen Zustande der Chester-Käse 3 mal, der Zucker $2^1/_2$ mal, die Butter 5 mal so viel Kraft in Meterkilogrammen ausgedrückt im Körper entwickeln, als das magere Ochsenfleisch.

Alles diefs in der Voraussetzung, dafs die Muskelkraft durch die Verbrennung dieser Stoffe im Muskel erzeugt werde und dafs der Vorgang ihrer Verbrennung dem unter dem Kessel einer Dampfmaschine gleich sei. Zwei Gewichtstheile trockener Kartoffeln sehen wir in dieser Beziehung gleich gestellt $1^1/_2$ Gewichtstheilen trockenem Rindfleisch und zwei Gewichtstheilen gekochtem Schinken (trocken) u. s. w. Diefs sind sicherlich höchst interessante, jedenfalls sehr unerwartete Ergebnisse der Abnützungstheorie.

Es ist vielleicht hier der Ort, daran zu erinnern, dafs der Vorgang der Verbindung des Sauerstoffs mit den verbrennlichen Elementen des thierischen Körpers ganz anderer Art und sehr verschieden ist von den gewöhnlichen Verbrennungsprocessen. Nie wird im lebenden Körper Kohlensäure erzeugt durch Verbindung des Sauerstoffs mit Kohlenstoff; sie ist im gewöhnlichen Sinne kein Verbrennungsproduct (s. Der chemische Procefs der Respiration. Ann. Chem. Pharm. LVIII, 335).

Um den Unterschied des Verbrennungsprocesses unter einem Dampfkessel von dem im thierischen Körper richtig aufzufassen, mufs man die Bildung der organischen Verbindungen in der Pflanze in Betracht ziehen; sie sind alle aus Kohlensäure entstanden und mehr oder weniger veränderte Kohlensäureatome, und verwandeln sich im thierischen Körper wieder rückwärts in Kohlensäureatome, in das, was sie ursprünglich waren.

Bei ihrer Bildung unter dem Einflusse des Sonnenlichtes wird Wärme (oder Sonnenkraft) gebunden, oder, wie man sagt, latent; bei ihrer Rückbildung wird sie wieder frei, und das Maximum wird frei, wenn die Rückbildung dieser Substanzen genau ihrer Bildung entspricht.

Vergleichen wir z. B., um nur einen Anhaltspunkt zu haben, die Kohlensäure mit dem Zucker in ihrer einfachsten empirischen Formel, so haben wir:

Kohlensäure	*Traubenzucker*
C^{O}_{O}	C^{H}_{O}

Ein Blick auf beide Formeln zeigt, dafs der Zucker Kohlensäure ist, in welcher 1 Aeq. Sauerstoff vertreten ist durch 1 Aeq. Wasserstoff. Die Kohlensäure ist bei der Bildung des Zuckers nicht zerlegt, sondern es ist nur einer ihrer Bestandtheile ausgetauscht worden.

Bei dem Uebergang des Zuckers in Kohlensäure wird nicht der Kohlenstoff des Zuckers, sondern der eingetretene Wasserstoff verbrannt; und indem sich dieser Wasserstoff im Thierleibe mit Sauerstoff zu Wasser verbindet, tritt an seinen Platz der in der Pflanze ausgetretene und im Blute wieder zugeführte Sauerstoff wieder ein. Der Zucker kann demnach auf zweierlei Weise verbrannt und in Kohlensäure übergeführt werden, direct, indem man ihn in hohen Temperaturen mit Sauerstoff verbindet, oder indirect durch Ersatz seines Wasserstoffs durch Sauerstoff in niederen Wärmegraden. Die Sauerstoffmengen sind in beiden Fällen ganz gleich, für 15 Grm. Zucker 16 Grm. Sauerstoff; aber wenn die Verbrennungsarbeit ungleich ist, welche Wärme verbraucht, so mufs auch die freigewordene Wärme ungleich sein.

Ich führe dieses Beispiel weiter aus, ohne ein Gewicht auf die Richtigkeit meiner Darstellung selbst zu legen; was ich bezwecke, ist nur die Unterschiede zu zeigen, deren nähere Erläuterung Sache des Physikers ist.

Wenn wir nach der obigen Formel des Traubenzuckers uns denken, dafs 6 Grm. Kohlenstoff von 15 Grm. Zucker sich mit 16 Grm. Sauerstoff direct verbinden, so müfsten sich 6 × 7838 Wärmeeinheiten entwickeln. Nehmen wir aber an, dafs 1 Grm. Wasserstoff durch 8 Grm. Sauerstoff oxydirt wird und die eintretenden 8 Grm. Sauerstoff mit dem Rest der Kohlensäure = 14 Grm. Kohlenoxyd, eben so viel Wärme entwickeln, wie bei seiner Verbindung mit Kohlenoxydgas, so haben wir

im ersten Falle	47000 W.-E.
im anderen Falle	68900 W.-E. *)
im letzteren mithin	21900 W.-E. mehr.

Dafs Unterschiede dieser Art in der ausgegebenen Verbrennungswärme wirklich bestehen, läfst sich leicht durch ganz bestimmte Thatsachen erweisen.

Frankland hat unter Anderm die Verbrennungswärme des Rohrzuckers bestimmt und für 1 Grm. 3348 W.-E. erhalten; hieraus folgt, dafs 171 Grm. Rohrzucker (1 Atom) 572508 W.-E. liefern werden.

Aus dem Zucker entsteht in der Gährung Kohlensäure und Alkohol, und wenn keine anderen Producte daraus gebildet würden, so sollten aus 171 Grm. Zucker erhalten werden 92 Grm.; man erhält nur 88 bis 89 Grm., sagen wir $88^1/_2$ Grm. Alkohol, das Fehlende ist Bernsteinsäure und Glycerin u. s. w.

Nach dem Mittel der Bestimmungen sehr genauer Beobachtungen von Dulong, Despretz und Favre liefert aber 1 Grm. Alkohol im Mittel 6981 W.-E. und $88^1/_2$ Grm., mithin 617818 W.-E.

---

*) Durch Verbrennung des Wasserstoffs . 34533 W.-E.
durch Verbindung von 14 Grm. Kohlenoxyd mit 8 Grm. Sauerstoff . . . 34384 W.-E.
Zusammen: 68917 W.-E.

Der Alkohol, für sich allein verbrannt, liefert mithin 45310 W.-E. mehr als der Zucker, durch dessen Zersetzung er entstanden ist. Dazu muſs aber noch die Wärme gerechnet werden, welche bei der Gährung des Zuckers frei wird und die nach directer Bestimmung von Dubrunfaut gleich ist dem achten Theil der Wärme, die durch Verbrennung des in der Kohlensäure entwickelten Kohlenstoffs erzeugt wird.

Man hat also :

der Alkohol aus 171 Grm. Zucker liefert	617818 W.-E.
171 Grm. Zucker in seiner Gährung	22743 W.-E.
im Ganzen	640561 W.-E.

Nach Frankland's Bestimmung liefern aber :

171 Grm. Zucker	572508 W.-E.
mithin weniger	68053 W.-E.

Die Verbrennung der anderen Producte der Gährung ungerechnet, welche ebenfalls 8 bis 10,000 W.-E. geliefert haben würden, liefert der Zucker auf einem andern als dem directen Wege verbrannt nahe $^1/_8$ mehr Wärme, als Frankland's Bestimmung ergeben hat; und wenn wir uns denken, daſs wir den Alkohol in niederen Temperaturen zuerst zu Aldehyd, dann zu Essigsäure, Ameisensäure und zuletzt zu Kohlensäure oxydirt hätten, so würden wir möglicher Weise wieder eine andere Zahl für seine Verbrennungswärme erhalten haben.

Bei Bestimmungen der Verbrennungswärme kommt sehr viel auf die Verbrennungsarbeit an; wenn ein Theil derselben zur Aufhebung von Widerständen verbraucht wird, so tritt dieser Theil nicht in der Form von Wärme auf.

Der einfache Unterschied in der Dichte macht den Diamant schwer verbrennlicher als die Kohle und einen Unterschied in ihrer Verbrennungswärme aus. Der Wärmewerth des Diamants ist um 285 W.-E. kleiner als der der Kohle.

(Favre und Silbermann.). Wir legen uns diese Thatsache durch die Annahme zurecht, dafs der Diamant bei seiner Krystallisation Wärme verloren habe, die er bei seiner Verbrennung wieder aufnehme, und da die Cohäsion ein Widerstand sei, der sich der Verbindung mit Kohlenstoff entgegensetze, so gehe ein Theil der Wärme in der Ueberwindung dieses Widerstandes auf und es werde darum weniger Wärme frei.

Die von Frankland ermittelten Verbrennungswärmen der Nahrungsstoffe sind sicherlich brauchbar zur Bemessung des Werthes, der ihnen als Material zur Verbrennung unter einem Dampfkessel zukommt; aber als Ausdruck für ihren Wärmewerth im lebendigen Körper haben seine Zahlen, wie ich glaube, keine besondere Bedeutung.

In noch viel höherem Grade gilt diefs für seine Bestimmung der Verbrennungswärme der stickstoffhaltigen Bestandtheile thierischer Körper, oder der Albuminate in den Nahrungsmitteln, und für die Schlüsse, welche Frankland daraus zog zur Beurtheilung ihres Werthes als Krafterzeuger.

Diese Materien sind im gewöhnlichen Sinne keine verbrennlichen Substanzen und verbrennen im thierischen Leibe eben so wenig, wie der Zucker als Zucker verbrennt; sie sind unter den organischen Substanzen in Beziehung auf ihre Verbrennlichkeit und ihre Fähigkeit, sich mit dem Sauerstoff zu verbinden, was das Gold und Silber ist in der unorganischen Natur.

Was ihre Verbrennlichkeit betrifft, so weifs der Chemiker nur allzuwohl, wie schwierig es ist, bei Aschenbestimmungen organische Substanzen zu verbrennen, welche reich an Albuminaten sind; nicht stundenlange sondern tagelang dauernde Glühhitze in der Muffel gehört dazu, um den Rest der stickstoffhaltigen Kohle zu entfernen; derselben

Schwierigkeit begegnet man bei der Verbrennung von Harnsäure oder harnsauren Salzen.

Die meisten nicht gasförmigen Stickstoffverbindungen besitzen diese Eigenthümlichkeit; es giebt sicherlich keine entzündlicheren und verbrennlicheren Substanzen, wie der Wasserstoff und Phosphor ist, aber ihre Verbindungen mit Stickstoff sind ganz unentzündlich, so z. B. das Ammoniak, obwohl es in einem Volum $^1/_2$ Volum mehr Wasserstoff, als das gewöhnliche Wasserstoffgas enthält.

Auf dem Widerstand, den der Stickstoff in diesen Verbindungen dem einwirkenden Sauerstoff entgegensetzt, beruht offenbar ihre Unentzündlichkeit. Zieht man hierbei die Wärme in Betracht, so ergeben die Bestimmungen von Favre und Silbermann, dafs z. B. 1 Grm. Wasserstoff bei seiner Verbindung mit Stickstoff zu Ammoniak 7576 W.-E. entwickelt, sehr nahe eben so viel Wärme, als bei der Verbrennung von 1 Grm. Kohlenstoff zu Kohlensäure frei wird, und man mufs wohl annehmen, dafs ein gleiches Wärmequantum in der Verbrennung von 5,66 Grm. Ammoniak, worin 1 Grm. Wasserstoff, in der Verbrennungsarbeit aufgeht. Man kann diefs als einen Grund der Schwerverbrennlichkeit vielleicht ansehen, aber nicht als den ganzen Grund; sehr viel scheint hier von den äufseren Verhältnissen abzuhängen; wenn diese es ermöglichen, dafs sich auch der Stickstoff oxydirt (in Mischungen von verwesenden Materien und alkalischen Basen), so verbrennt der Wasserstoff des Ammoniaks mit grofser Leichtigkeit.

In dem Cyan und Paracyan haben wir zwei Verbindungen des Stickstoffs mit Kohlenstoff von identischer Zusammensetzung und einer aufserordentlichen Verschiedenheit in ihrer Verbrennlichkeit; das Cyan ist leicht, das Paracyan äufserst schwer verbrennlich.

Die Beobachtung ergiebt, dafs 1 Grm. Kohle im Cyan 43 pC. mehr Wärme entwickelt, als 1 Grm. Kohlenstoff (11260 W.-E.). Bei der Bildung des Cyans mufs offenbar dieses Mehr von Wärme in die Verbindung übergegangen oder, wie man sagt, absorbirt worden sein; in der That bemerkt man, dafs beim Uebergange des Cyansilbers in Paracyansilber eine so grofse Menge Wärme frei wird, dafs die Masse in ein sichtbares Glühen übergeht; wenn die Leichtverbrennlichkeit des Cyans von der darin gebundenen Wärme herrührt, so erklärt diefs immer noch nicht, warum der Kohlenstoff im Paracyan seine Verwandtschaft zum Sauerstoffe in so hohem Grade verloren zu haben scheint.

Diese einfache Betrachtung des Verhaltens mancher stickstoffhaltiger Körper dürfte genügen, um darzuthun, dafs man ihren Wirkungswerth, als Kraftquellen, nicht nach der Anzahl der Wärme-Einheiten beurtheilen darf, die sie bei directer Verbrennung entwickeln.

Wir können uns denken, dafs wir mit dem Dampf von Chlorstickstoff, indem wir ihn in den Cylinder einer Gasmaschine durch die Berührung mit Phosphor zum Explodiren bringen, eine Maschine in arbeitsfähigem Gange erhalten können, und es würde für uns so gut wie unmöglich sein, die geleistete Arbeit direct in Wärmewerthen zu bestimmen; denn weder Chlor noch Stickstoff sind im gewöhnlichen Sinne verbrennliche Substanzen.

Der Chlorstickstoff entsteht durch die Einwirkung von Chlor auf Ammoniak; ist Ammoniak im Ueberschufs, so wird kein Chlorstickstoff gebildet, das Chlor zerlegt das Ammoniak mit *starker Wärmeentwickelung*; bei Abwesenheit des freien Ammoniaks entsteht Chlorstickstoff, *ohne alle Temperaturerhöhung*; es ist klar, dafs alle im ersteren Fall freigewordene Wärme im anderen im Chlorstickstoff gebunden

worden ist, sie tritt bei seiner Zersetzung aber nicht als Wärme, sondern, als Bewegung auf.

Es giebt eine Menge von Fällen, in denen mechanische oder Bewegungseffecte hervorgebracht werden durch eine innere oder Molecularbewegung. Die Gröfse der Effecte hängt in diesem Falle von dem labilen Gleichgewichte oder der Spannung ab, in welcher sich diese Theile zu einander befinden.

Das Verhalten der Glasthränen giebt ein gutes Beispiel von einer solchen inneren Spannung ab; wenn sie an irgend einem Punkte durch Verletzung der Oberfläche aufgehoben wird, so zerfällt die Glasthräne mit grofser Gewalt in ein feines Glaspulver, in diesem Falle ohne Aenderung der Zusammensetzung des Glases; die Spannung war zwischen den homogenen Glastheilchen, nicht zwischen den Bestandtheilen derselben; beim Knallsilber und Nitroglycerin und anderen besteht diese Spannung vorzugsweise zwischen den ungleichartigen oder Bestandtheilen der Substanzen.

Man kann das Nitroglycerin und Knallsilber über 100° ohne Zersetzung erhitzen; das Zerbrechen eines kleinen Krystallflitters Knallsilber mit der Spitze eines Federmessers, ein schwacher Stofs auf das Nitroglycerin bringt hingegen durch den Uebergang der Bestandtheile des Glycerins und Knallsilbers in ein stabiles Gleichgewicht eine furchtbare Explosion hervor. Läfst man auf ein rothglühendes Eisen tropfenweise Nitroglycerin fallen, so verbrennt es vollständig mit einem schwachen Zischen ohne alle Explosion.

In dem einen Fall wird durch den Stofs eine enorme Triebkraft, im anderen durch Verbrennung Wärme hervorgebracht. Die Triebkraft ist die Folge einer inneren oder Molecularbewegung, die Wärme die Folge einer vollständigen Verbrennung der Bestandtheile des Nitroglycerins.

Diese Beispiele sind selbstverständlich ganz ungeeignet, zur Erläuterung der Muskelkraft im thierischen Körper zu dienen, die in ganz anderer Weise in Wirkung tritt; sie sollen einfach darthun, dafs durch die Aenderung der inneren Anordnung der Bestandtheile gewisser Verbindungen, ohne alle Mitwirkung von Sauerstoff von Aufsen, grofse mechanische Effecte hervorgebracht werden können.

Die Albuminate des Pflanzenreichs sind die höchst zusammengesetzten Stickstoffverbindungen, die wir kennen; alle Bestandtheile des Thierkörpers sind aus dem Albumin im Thierleibe entstanden durch eine geänderte innere Anordnung der Theile des Albumins, oder durch Spaltungen, an denen der Sauerstoff einen bedingenden Antheil hat, ohne die Ursache derselben zu sein, und man kann annehmen, dafs wenn diese Producte des Albumins Kraftquellen sind, dafs die Bewegung, die sie hervorbringen, nicht auf ihrer Verbrennung und dem Umsatz der Wärme in Bewegung, sondern auf der bei ihrem Zerfallen freiwerdenden Spannkraft beruht, die in ihnen während ihrer Bildung angehäuft ist.

Es ist ganz sicher, dafs die Substanz der Membranen und die leimgebenden Bestandtheile der Knochen, das Blutfibrin, die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Gehirns, die Glyco- und Taurocholsäure der Galle, die Hippursäure und Harnsäure, Spaltungs- und Umsetzungsproducte des Albumins sind; aber wir haben keinen Beweis, dafs das Albumin in Folge einer Verbrennung Harnstoff, Kohlensäure und Wasser liefert.

Alle Bemühungen, Harnstoff aus Albuminaten durch einen Oxydationsprocefs zu erzeugen, sind eben so vollständig fehlgeschlagen, als die Erzeugung von Alkohol aus Zucker auf chemischem Wege, und es dürfte vielleicht die Ueberführung der Harnsäure in Harnstoff und Kohlensäure ein gutes Beispiel abgeben von den Vorgängen und Verän-

derungen, welche die Albuminate im thierischen Körper erleiden.

Die Harnsäure gehört wie das Albumin zu den direct schwer verbrennlichsten Körpern; sie ist nicht spaltbar durch concentrirte Schwefelsäure, durch Kochen mit Salzsäure oder Kalilauge, und es giebt dennoch vielleicht keinen Körper, dessen Bestandtheile bei gleichzeitiger Einwirkung von Sauerstoff und Säuren oder Alkalien so leicht beweglich und in eine so grofse Mannigfaltigkeit von Producten umsetzbar sind, wie die Harnsäure.

Durch Zufuhr von 2 Aequivalenten Sauerstoff, bei Gegenwart einer Säure, spaltet sich die Harnsäure in Harnstoff und Alloxan, durch weitere Zufuhr von Sauerstoff, das Alloxan in Harnstoff und Kohlensäure. Bei Gegenwart einer stärkeren Basis und Sauerstoff spaltet sich die Harnsäure in Oxalsäure, Allantoïn und Harnstoff; das Allantoïn bei Zufuhr von mehr Sauerstoff in Harnstoff und Allantursäure; diese letztere enthält die Elemente der Kohlensäure und des Harnstoffs.

In allen diesen Fällen ist der Harnstoff durch Sauerstoffzufuhr aus der Harnsäure entstanden; es ist aber kein directes Oxydationsproduct derselben, sondern ein Product der Spaltung einer neu entstehenden höheren Sauerstoffverbindung.

Nach Allem, was wir von den Oxydationsprocessen wissen, die in Temperaturen, welche die Körperwärme nicht übersteigen, vor sich gehen, verläuft der Uebergang ihrer Elemente bei den stickstofffreien in Kohlensäure und Wasser, bei den stickstoffhaltigen in Kohlensäure, Ammoniak und Wasser in derselben Weise: es entstehen wasserstoffärmere und sauerstoffreichere Producte, und erst das letzte sauerstoffreichste liefert bei weiterer Sauerstoffzufuhr Kohlensäure. Der Alkohol verwandelt sich zuerst in Aldehyd, dann in

Essigsäure, diese in Ameisensäure und die Ameisensäure zuletzt in Kohlensäure.

Die hoch zusammengesetzten stickstoffhaltigen Verbindungen unterliegen stets zuvor einer Spaltung in ein stickstoffreicheres und ein daran ärmeres oder stickstofffreies und kohlenstoffreiches Product, die dann durch Aufnahme von Sauerstoff ähnlich wie die Harnsäure und die stickstofffreien zuletzt in Kohlensäure, Ammoniak und Wasser übergehen.

Der Harnstoff ist nichts anderes als Kohlensäure, in welcher 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Amid, oder Ammoniak, in welchem das dritte Aeq. Wasserstoff durch Kohlenoxyd vertreten ist:

$$C\left.\begin{matrix}O\\NH_2\end{matrix}\right\} \text{ oder } N\left.\begin{matrix}H_2\\CO\end{matrix}\right\}.$$

Im thierischen Körper findet die Oxydation stickstofffreier Verbindungen bei Gegenwart von Alkalien statt, und es ist für diese in vielen Fällen das von Kolbe entdeckte Oxydationsgesetz, wie ich glaube, mafsgebend; es erklärt die Bildung sauerstofffreier oder sauerstoffärmerer Producte aus sauerstoffreichen. (Ann. Chem. Pharm. LXX, 318.)

Aus dem Vorhergehenden ist es wohl verständlich, dafs die Muskelkraft, wenn sie ihren Sitz im Muskel hat, nicht durch Verbrennung, ähnlich wie in einer Dampfmaschine, entstehen kann; sie kann nur die Folge eines Umsatzes, d. i. einer im Innern des Muskels, in seinen beweglichen Theilen vorhandenen Bewegung sein.

Die nähere Betrachtung des Verhaltens der Hefenzelle ist vielleicht geeignet, über die Vorgänge im lebendigen Muskel zu bestimmteren Vorstellungen zu gelangen.

Es ist ziemlich gleichgültig, welche Ansicht man über die Art und Weise der Wirkung der Hefenzelle auf den Zucker haben mag; so viel ist gewifs, dafs im Innern der Hefenzelle eine Bewegung besteht, durch welche sie die

Fähigkeit empfängt, eine äufsere Arbeit zu verrichten; diese Arbeit ist die Spaltung eines Kohlenhydrates und ähnlicher Verbindungen; es ist eine chemische Arbeit; eine mechanische Arbeit würde es sein, wenn z. B. durch die Wirkung der Hefe Holz gespalten werden könnte, welches ebenfalls ein Kohlehydrat ist.

Von der Gröfse dieser in der Hefe wirkenden Arbeitskraft giebt die Thatsache eine Vorstellung, dafs ein Hefentheilchen sein 60faches (Pasteur) und wie ich glaube sein mehr als 100faches Gewicht Zucker zum Zerfallen bringt.

Diese Spaltung ist von einer beträchtlichen Wärmeentwickelung und einer mechanischen Wirkung begleitet. Nach Dubrunfaut's directen Bestimmungen entwickelt 1 Grm. Zucker in der Gährung 127 W.-E.; hierzu kommt, dafs die in der Gährung entwickelte Kohlensäure das Gewicht der Atmosphäre heben oder überwinden mufs, und dafs sie also eine mechanische Wirkung ausübt, welche in Rechnung gebracht für 1 Grm. Zucker 2482 Grm. Meter entspricht.

Nimmt man nun an, dafs die Hefe ihr 60faches Gewicht Zucker zersetzt, so folgt hieraus, *wenn man vom Zucker absieht und die Wärme- und Kraftentwickelung auf die Hefe allein bezieht*, dafs 1 Grm. Hefe 60 × 127 W.-E. = 7620 W.-E. und eine mechanische Wirkung von 148960 Grm. Meter hervorzubringen vermag, sehr viel mehr als sie durch Verbrennung entwickeln würde und ohne Zutritt und Mitwirkung von Sauerstoff.

Und wenn wir uns ein System von Röhren und Gefäfsen von der Feinheit der Blutgefäfse im Muskel und die Wände dieser Gefäfse aus lauter Hefenzellen gebildet denken, und wir ferner uns vorstellen, dafs sich durch diese Gefäfse ein Strom von Zuckerwasser bewege, so würden wir durch die Bestimmung der entwickelten Wärme und der hervorge-

brachten mechanischen Wirkung diesen Apparat als eine ganz enorme Wärme- und Kraftquelle betrachten müssen.

Und wenn wir zuletzt von dem Zucker und von dem Verhalten der Hefe in der Gährung nicht mehr wüſsten, als wir vom Blute und dem Muskel in der Muskelarbeit wissen, so würden wir nicht entfernt im Stande sein, durch die Bestimmung der Gewichtsabnahme des Systems und der Verbrennungswärme des Stoffes, woraus das System besteht, einen Begriff der Gröſse der darin wirkenden Ursache zu gewinnen.

Und wenn wir anstatt des Zuckerwassers einen Strom von Bierwürze, welche die Bedingungen zur Vermehrung der wirksamen Hefenzellen enthält, durch unser Hefenzellensystem flieſsen lieſsen, so würde, was die arbeitenden Zellen an Gewicht abnehmen, durch neue Zellenbildung stets wieder ersetzt werden; das System würde an Umfang und Masse wachsen und seine Wirkung mit seinem gröſsten Querschnitt proportional sein müssen.

Wir würden, in der Voraussetzung, daſs uns die Veränderungen des Zuckers bei seinem Durchgang durch den gedachten Zellenapparat unbekannt wären, ganz unzweifelhaft die hervorgebrachte Kohlensäure und Wärme und die erzeugte mechanische Wirkung, welche Merkzeichen eines Oxydationsprocesses sind, einem Verbrennungsprocesse zuschreiben; und den Vorgang dem unter dem Kessel einer Dampfmaschine, sowie deren Maschinentheile, mit dem aus Hefenzellen zusammengesetzten Apparat vergleichen können.

Diese Vorstellung würde vollkommen falsch sein, der Sauerstoff der Luft kann Theil an dem Vorgange der Gährung nehmen, den Alkohol z. B. in Essigsäure überführen, aber er ist nicht die Bedingung desselben; die Kohlensäure- und Wärmeentwickelung sind nicht die Producte eines Verbrennungsprocesses.

Die Ursache, auf welche alle diese Wirkungen zurückgeführt werden müssen, liegt in dem beweglichen und in Bewegung befindlichen Zelleninhalt.

Vergleichen wir mit dem Verhalten der Hefenzelle das des Muskels, so wissen wir, dafs in ihm ein steter Umsatz, eine Bewegung besteht, die in seiner Substanz, auch vom Leibe getrennt, sich fortsetzt. Während dieses Umsatzes vermag der Muskel eine gewisse mechanische Arbeit zu verrichten; die innere oder Molecularbewegung im Muskel ist ganz unabhängig von der äufseren Arbeit oder Massenbewegung; sie vollzieht sich im Zustande der Ruhe und bei Ausschlufs von Reizen, ohne dafs der Muskel eine äufsere Bewegung zeigt, aber die letztere ist abhängig von der inneren; wenn diese eine bestimmte Grenze erreicht hat, so erlischt die mechanische Arbeitskraft des Muskels.

Dieses Verhalten entspricht genau dem der Hefenzelle, die Umsetzung ihres Inhaltes ist ganz unabhängig vom Zucker.

Die ausgezeichnetsten Physiologen haben sich mit der Messung der absoluten Muskelkraft beschäftigt und gefunden, dafs sie dem gröfsten Querschnitte des Muskels proportional ist.

Auch der ausgeschnittene Muskel äufsert noch sein Arbeitsvermögen, ohne dafs ein Blutstrom sich hindurch bewegt, welcher Sauerstoff und verbrennliche Elemente zuführt, und ohne Befehl vom Centralorgan wird die potentielle Energie zu actueller Kraft; es wird Wärme und Kohlensäure gebildet und neben diesen gewisse andere Producte, durch deren Anhäufung im Innern der Muskel ermüdet. Die einfache Entfernung derselben durch Ausspritzen mit einer schwachen Kochsalzlösung stellt die Arbeitsfähigkeit für eine Zeitlang wieder her. (J. Ranke.)

Der Unterschied im Verhalten des Muskels im lebenden Körper und aufser Verbindung mit demselben ist der, dafs

der arbeitsfähige Zustand, im lebenden Organismus dauert, während er in dem davon getrennten Muskel eine sehr rasche Grenze findet.

Die Erklärung der Dauer der Arbeitsfähigkeit des Muskels im lebenden Organismus ist nicht die erste, sondern die zweite Frage, die hier zu lösen ist.

Die Dauer ist davon abhängig, dafs der Muskel in seiner ursprünglichen Beschaffenheit stets wieder hergestellt, und die Producte, die seine Arbeitsfähigkeit beeinträchtigen, unaufhörlich wieder entfernt werden; aber der Muskel ist eine Zeitlang arbeitsfähig, beim Ausschlufs aller Bedingungen seiner Ernährung.

Ein von allem Blute durch Ausspritzen mit schwachem Salzwasser befreites Froschherz vermag 12 und mehr Stunden zu arbeiten, ganz wie im lebenden Körper, und wir können es in diesem Zustande kaum mit etwas Anderem vergleichen, als mit einer gespannten Feder, welche in Bewegung ausgiebt, was sie an Kraft durch ihre Spannung empfangen hat. Die mechanische Spannung beruht auf einer veränderten Lagerung der kleinsten Theile der Feder; die Bewegung hört auf, wenn die ursprüngliche Richtung dieser Theile wieder hergestellt ist. In ganz ähnlicher Weise sehen wir, dafs mit den mechanischen Effecten, welche der Muskel äufsert, sich die Anordnung seiner inneren Theile ändert, und man kann sich beim Ausschlufs aller anderen Ursachen, welche Arbeitsleistungen bedingen, der Ansicht nicht verschliefsen, dafs die in diesen Theilen vorhandene Bewegung die Quelle der Muskelkraft, ganz ähnlich wie der Wechsel in der Beschaffenheit des Inhaltes der Hefenzelle die Ursache des Zerfallens des Zuckers ist.

Es ist eine den Physiologen bekannte Thatsache, dafs man aus einem Frosche alles Blut durch Ausspritzen mit schwachem Salzwasser entfernen kann, und dafs das Thier

stundenlang sich bewegt, springt und athmet, wie ein lebendes Thier; im Grunde verhält sich das Thier allerdings nicht anders, wie sein vom Leibe getrennter Schenkel, aber in ihrer Ganzheit ist es eine Erscheinung, die jeden Nichtphysiologen in das gröfste Erstaunen versetzen mufs*).

Man kann sich wohl kaum anders denken, als dafs die in der Bewegung sich äufsernde Kraft der höchst zusammengesetzten Thier- und Pflanzenbestandtheile in ihrer Zusammensetzung beruht, und dafs diese Kraft zur Wirkung in einer bestimmten Richtung kommt, in Folge ihrer physiologischen Anordnung, oder wenn man will ihrer Gestaltung zu dem Organe im lebenden Körper, dessen Baumaterial sie sind.

Um diefs zu verstehen, darf man sich nur daran erinnern, dafs die Hefenzelle, wenn sie Gährung bewirkt, einen Theil ihrer stickstoffhaltigen Bestandtheile verliert, welcher die gährungserregende Eigenschaft an sich nicht besitzt, aber wieder empfängt, wenn dieser Bestandtheil zur Her-

---

*) Ich empfing von meinem Freunde, Professor O. N. Rood in New-York, vor Kurzem einen Brief, in welchem er mir die folgende Thatsache mittheilt: „Professor Agassiz beschäftigt sich seit einiger Zeit mit dem Haifischfang, um gewisse anatomische Verhältnisse dieses Thieres zu studiren, welches, wie Sie wissen, äufserst wild und mit der Angel gefangen mit grofser Kraft und Wuth sich loszureifsen kämpft; Agassiz erzählt in seinem Vortrage folgenden Vorfall: Bei einer gewissen Gelegenheit fafste die Angel einen Haifisch, der im Wasser eben so lange und kräftig focht, wie diefs in der Regel geschieht; aber an das Land gebracht, zeigte die Dissection, dafs der Körper des Thieres beinahe gänzlich blutleer war; die nähere Prüfung ergab, dafs seine Kiemen durch einen Parasiten angegriffen und an manchen Stellen durch und durch gefressen waren, so dafs beinahe alles Blut des Thieres ausgeflossen und (mit Salzwasser) ausgewaschen war. Agassiz erwähnt diese Thatsache, um den Schlufs daran zu knüpfen, dafs ein Haifisch seine ganze Kraft ungeschwächt erhalten kann lange Zeit nach dem Verlust von beinahe seinem ganzen Blut.“

stellung einer neuen Zelle gedient und die ursprüngliche Anordnung wieder erhalten hat.

Es ist nicht leicht, sich eine Vorstellung davon zu machen, ob und in welcher Weise die Wärme an der Arbeitsleistung des Muskels betheiligt ist; die Schwierigkeit würde vielleicht geringer sein, wenn uns die Stoffe, aus denen durch ihren Umsatz die Muskelarbeit entsteht, genauer bekannt wären.

Die unveränderte Zusammensetzung des Syntonins und Eiweifses im Muskel scheint darauf hinzudeuten, dafs eine Spaltung derselben im Muskel nicht statt hat, und wir müssen demnach voraussetzen, dafs es Stoffe von viel höher gesteigerten Spannkräften sind, welche seine Arbeitsleistung bedingen; es können diefs Producte sein, die aus dem Albumin unter Mitwirkung des Sauerstoffs entstanden sind und bei ihrer Bildung Wärme in sich aufgenommen haben, wie man diefs vom Chlorstickstoff bei seiner Bildung kennt, und die von v. Pettenkofer und Voit beobachtete, im Zustande der Ruhe sich im Körper aufspeichernde Sauerstoffmenge, ohne entsprechende Kohlensäurebildung, dürfte hierbei vielleicht in Betracht gezogen werden.

Es ist denkbar, dafs bei der Spaltung dieser Stoffe die aufgenommene Wärme in ihr mechanisches Aequivalent umgesetzt wird; in diesem Falle müfste eine Wärmeerzeugung, durch Oxydation, möglicherweise von stickstofffreien Stoffen, der Arbeitsleistung vorhergehen, jedenfalls sie begleiten.

Für die Existenz solcher Verbindungen im Muskel spricht vielleicht die Thatsache, dafs Frankland die Verbrennungswärme des Kreatins nicht bestimmen konnte, weil es in seinem Rohre stets heftig explodirte, ganz wie manche Cyanverbindungen es thun, wenn sie mit Salpeter oder chlorsaurem Kali verbrannt werden. Von dem Cyan wissen wir, dafs

es bei seiner Bildung eine höchst beträchtliche Menge Wärme absorbirt. Es soll damit nicht entfernt gesagt sein, ob und in welcher Weise das Kreatin an der Muskelarbeit betheiligt ist.

Die Beobachtung von Helmholtz, dafs die Temperatur des arbeitenden, von dem lebenden Körper getrennten Muskels merklich steigt, führt vielleicht bei genauer Ermittelung der mitwirkenden Bedingungen der Temperaturerhöhung, zur Entscheidung dieser Frage.

Das Schwierigste, was vielleicht nie erklärt werden wird, ist der Einflufs der Nerven auf die Muskelarbeit. Der Muskel verhält sich als Apparat der Kraftbewegung offenbar ähnlich wie in den electrischen Fischen der Apparat zur Electricitätserzeugung.

In diesen Thieren wird freie Electricität durch einen Umsatz in den kleinen Säulen erzeugt, und es scheint stets ein gewisser Vorrath davon vorhanden zu sein, der im Zustand der Ruhe zerstreut in dem Erzeugungsapparat oder zu anderen Zwecken im Thier verbrauchbar ist; sie wird nicht im Momente des Verbrauches erzeugt.

Von dem Willen des Thieres, vermittelt durch die Nerven, hängt es offenbar ab, eine solche Anordnung in den Theilen seines electrischen Apparates zu gestalten, dafs die zerstreute freie Electricität gesammelt und zu Schlägen verbraucht werden kann. Häufige Entladungen ermüden das Thier und es bedarf der Ruhe und Nahrung, um den Vorrath der Electricität zu erneuern.

In ähnlicher Weise scheinen die Nerven im Muskelapparate zu wirken; durch ihren Einflufs empfängt der Umsatz, welcher stetig vor sich geht, eine besondere Richtung

in der Art, dafs die vorhandene Molecularbewegung in eine Massenbewegung umgesetzt wird*).

Eine tiefer eingehende Erklärung der Vorgänge im Muskel, welche die Zusammenziehung des Muskelelementes bedingen, auf welcher sein Arbeitsvermögen beruht, würde auf dem gegenwärtigen Standpunkte unseres Wissens als ein Wagnifs angesehen werden müssen.

Wir sind nur darüber nicht in Ungewifsheit, dafs die Muskelkraft nicht wie die Bewegungskraft in einer Dampfmaschine erzeugt wird, und dafs die einfache Annahme, dafs

---

*) Nach den mikroscopischen Beobachtungen findet im Muskelelement bei seiner Zusammenziehung eine Trübung, beim Rückgang in die ursprüngliche Lage ein Wiederklarwerden statt, und es ist nicht unmöglich, dafs das Syntonin (richtiger Myosin, nach Kühne) eine gewisse Rolle bei dieser Erscheinung durch seine chemischen Eigenschaften spielt; ich habe mit dem Namen Syntonin eine besondere Form des Albumins bezeichnet, welche ausschliefslich nur im Muskel vorkommt, von sehr bemerkenswerthen Eigenschaften; es ist aufserordentlich löslich in sehr verdünnten Säuren, sowie in sauren phosphorsauren Alkalien, in schwachen Alkalien, Kalkwasser und Salzen mit alkalischen Basen (Dr. Pelican und Ilisch), und wird aus diesen Lösungen beim Neutralisiren in dicken, durch Wasseraufnahme aufquellenden Flocken gefällt. Es liefse sich denken, dafs im Zustande der Arbeit und darauf folgenden Ruhe das im arbeitsfähigen Muskel gelöste Syntonin durch abwechselndes Freiwerden von Alkali und Säure gefällt und wieder gelöst werde, und dafs, in einer elastischen Hülle eingeschlossen gedacht, das Syntonin in Folge einer Quellung bei seiner Abscheidung durch Wasseraufnahme einen starken Druck im Innern hervorbringen müsse, der bei seiner Wiederauflösung wieder verschwindet. Es ist diefs allerdings eine sehr rohe chemische Vorstellung, die mit der Volumabnahme des Muskels bei seiner Zusammenziehung kaum vereinbar ist, aber bemerkenswerth bleibt es immer, dafs durch einfache Befeuchtung mit einer schwachen Lösung von saurem phosphorsaurem Kali oder Milchsäure, welche das geronnene Syntonin lösen, eine vollständige Lähmung in einem frischen arbeitsfähigen Muskel sich einstellt. (J. Ranke.) Das electrische Verhalten des Muskels in der Ruhe und im Zustand der Arbeit könnte vielleicht zu Aufschlüssen führen.

sie durch Verbrennung von stickstofffreien oder stickstoffhaltigen Stoffen im Muskel entsteht, uns in diesem so dunklen Gebiete ohne alle Hülfe läfst; sie ist eine Formel ohne Inhalt, die uns mehr verwirrt als nützt.

Ein Bestandtheil des Muskelelements mufs, wenn es einen mechanischen Effect hervorbringt, eine chemische Veränderung erleiden, es müssen aus seinen löslichen und beweglichen Bestandtheilen nach und nach neue oder andere Verbindungen gebildet werden, und diefs so lange er arbeitsfähig ist. Genauere Untersuchungen werden uns hierüber Aufschlufs geben, vorläufig läfst sich mit Bestimmtheit betonen, dafs unter diesen Producten sich kein Harnstoff befindet, der weder im lebenden noch in dem vom Leibe getrennten Muskel nachweisbar ist.

Es folgt hieraus von selbst, dafs Muskelarbeit und die Erzeugung von Harnstoff in keiner directen Beziehung zu einander stehen, und dafs sonach die während eines Tages verrichtete Arbeit durch die an diesem Tage secernirte Harnstoffmenge nicht gemessen werden kann.

Die bewundernswürdigen Beobachtungen von Dr. Parkes lassen, wie ich glaube, über diesen Punkt keinen Zweifel zu; ich betrachte sie als die Grundlage des wahren Gesetzes, nach welchem wir den Muskelumsatz im thierischen Körper zu beurtheilen haben*).

Diese Versuche wurden mit zwei gesunden Soldaten (S. und B.) von ungleichem Körpergewichte angestellt, welche in 16 Tagen in ihrer Nahrung die gleiche Menge Stickstoff zu sich nahmen. Die Nahrung bestand aus Brod, Fleisch, Gemüse u. s. w. in einem solchen Verhältnisse, dafs ihr Körpergewicht beinahe genau constant erhalten werden konnte. Die Versuche zerfielen in fünf Perioden. In der ersten

*) Proceedings of the Royal Society Nr. 94, 1867.

verrichteten die beiden Männer ihre gewöhnliche Arbeit; in der zweiten blieben sie ruhend in demselben Zimmer meistens auf dem Bette liegend. In der darauf folgenden dritten Periode verrichteten sie ihre gewöhnliche Arbeit, in der vierten, der anstrengenden Arbeit, machten sie am ersten Tag einen Marsch von 24 engl. Meilen auf ebenem Grunde, am zweiten von 35 Meilen. In der fünften Periode verrichteten sie ihre gewöhnliche Arbeit.

Die in diesen fünf Perioden secernirte Harnstoffmenge betrug:

I. Periode. — Gewöhnliche Beschäftigung.
Mittel von 4 Tagen: S. 36,374 — B. 37,134 Grm. Harnstoff.

II. Periode. — Ruhe.
Mittel von 2 Tagen: S. 38,348 — B. 39,100 Grm. Harnstoff.

III. Periode. — Gewöhnliche Beschäftigung.
Mittel von 4 Tagen: S. 36,223 — B. 37,534 Grm. Harnstoff.

IV. Periode. — Anstrengende Arbeit.
Mittel von 2 Tagen: S. 38,643 — B. 40,328 Grm. Harnstoff.

V. Periode. — Gewöhnliche Beschäftigung.
Mittel von 4 Tagen: S. 40,811 — B. 38,909 Grm. Harnstoff.

Diese Resultate setzen, wie ich glaube, auf eine unzweideutige Weise fest, dafs die während der Muskelarbeit umgesetzten Stickstoffverbindungen in letzter Form als Harnstoff austreten, und dafs diefs vollständig nicht am Arbeitstage, sondern erst später geschieht.

In der zweiten Periode, der Ruhe, *vermehrte* sich bei beiden Individuen die secernirte Harnstoffmenge; sie blieb in der dritten Periode die nämliche wie in der ersten; sie *stieg* in den beiden darauffolgenden anstrengenden Marschtagen beträchtlich und auch in der fünften Periode gewöhnlicher Beschäftigung *war sie immer noch höher*, als in der ersten und dritten Periode.

Damit in Uebereinstimmung fiel das Körpergewicht in der zweiten Periode, stieg in der dritten Periode, fiel am

Stärkston in der vierten und stellte sich in der fünften Periode wieder her.

Dr. Parkes' Abhandlung über die Ausscheidung des Stickstoffs in der Ruhe und Arbeit bei stickstoffloser Diät enthält noch eine ganze Anzahl sehr bemerkenswerther Resultate, auf die näher einzugehen hier nicht der Ort ist; nur auf eines glaube ich die Aufmerksamkeit richten zu sollen.

Der Gewichtsverlust beider Individuen war während der anstrengenden Märsche bei gewöhnlicher und stickstofffreier Kost sehr beträchtlich.

Bei S. betrug in dieser Periode die Abnahme seines Körpergewichts 5 ℔ und 4 ℔; bei B. $4^3/_4$ und $1^1/_2$ ℔; der Grund dieses Gewichtsverlustes kann nicht zweifelhaft sein; durch einen gröfseren Sauerstoffverbrauch während der anstrengenden Arbeit konnten beide Individuen Fett von ihrem Körper verloren haben, aber der gröfste Theil des Verlustes war offenbar Wasser, und zwar nicht flüssiges Wasser, welches durch Trinken hätte ersetzt werden können, sondern in den Muskeln und Geweben gebundenes Wasser, welches in Folge des Umsatzes oder Schwindens der Muskelsubstanzen seinen Halt verloren hatte; die langsame Wiederherstellung des Körpergewichts und die nothwendige Mitwirkung der Nahrung beweisen, dafs die Gebilde, die in ihrem natürlichen Zustande das ausgetretene Wasser zurückgehalten hatten, in ihrer Beschaffenheit verändert worden waren; es dauerte bei S. und B. vier Tage, ehe sie ihr ursprüngliches Gewicht wieder erlangt hatten.

Man hat häufig den thierischen Organismus mit einer Eisenbahnlocomotive verglichen, in welcher durch das Zusammenwirken von Luft, Wasser und Brennmaterial Wärme und Kraft erzeugt wird; in der That sind Luft, Wasser und Speisen, die man im gewissen Sinne als Brennmaterial ansehen kann, nothwendige Bedingungen der Wärme und

Krafterzeugung auch im thierischen Körper, sie dienen aber noch zu anderen Zwecken.

Das Eisen und Kupfer, woraus die Maschinentheile der Locomotive bestehen, werden nicht durch das Brennmaterial zugeführt, und zur Herstellung und Erhaltung dieser Theile wird eine äufsere menschliche Kraft, die Kraft von vielen Arbeitern, verbraucht.

Die Verschiedenheit in der thierischen Maschine von der Locomotive ist, dafs die Speisen nicht allein nothwendig sind, um ihre Temperatur zu erhalten und Kraft zu erzeugen, sondern dafs sie auch das Material liefern, um ihre arbeitsfähigen Maschinentheile oder Organe aufzubauen und im Stande zu erhalten. Auch diefs geschieht nicht umsonst. Zum Aufbaue dieser Organe in der richtigen Form und Beschaffenheit, um die ihnen zukommende Arbeit zu verrichten, wird, wie zur Bearbeitung des Kupfers und Eisens in der Locomotive ein gewisses Quantum Kraft, allerdings in einer ganz anderen Weise, und zur Erzeugung dieser Arbeitskraft eine gewisse Quantität Stoff verbraucht.

Die Einrichtung der thierischen Maschine ist zuletzt so wunderbar, dafs bei Enthaltung aller Speise ihre eigenen Theile wieder verwendbar sind, um für eine Zeitlang ihren Bedarf an Wärme und Kraft auf ihre Kosten zu erzeugen.

Von dem ganzen Quantum der im thierischen Körper erzeugbaren Kraft wird ein Theil verbraucht zur inneren Arbeit, und zwar

a) zu allen unwillkürlichen Bewegungen: des Blutes, der Respirations und Verdauungsorgane u. s. w.;

b) zur Verarbeitung der Nahrung in die Stoffe, welche zum Aufbau und der Wiederherstellung der Organe überhaupt aller Körpertheile dienen,

und es kann erst der Rest von Kraft, welcher nach diesen

beiden Arbeitsleistungen übrig bleibt, zur äufseren Arbeit verwendbar sein.

Als Arbeitsapparat und Kraftquelle des thierischen Körpers gewinnt die Bekanntschaft mit der chemischen Zusammensetzung des Muskels ein hohes Interesse; wir wissen aber leider sehr viel weniger davon, wie von seinen morphologischen Verhältnissen.

Wir unterscheiden im Muskel geformte und formlose Bestandtheile; der siebente Theil der trockenen Muskelsubstanz besteht aus löslichen und in der Hitze nicht gerinnbaren Stoffen; es sind diefs die sogenannten Extractivstoffe, welche dem zerriebenen Muskel durch kaltes Wasser entzogen werden können.

Harnstoff und Harnsäure kommen im gesunden Muskel nicht vor, nur einmal ist Harnsäure von **Meifsner** im Hühnerfleische in sehr geringer Menge wahrgenommen worden. (In 9 ℔ Hühnerfleisch einige Milligrammen.)

Die einfache, nie fehlende Gegenwart des Kreatins oder Kreatinins im Muskelfleisch aller höheren Thierklassen kann als ein Beweis für die Meinung betrachtet werden, dafs beide für die Oekonomie des Muskels nothwendig sind.

Manche Physiologen haben sie als zur Excretion bestimmt angesehen, weil namentlich Kreatinin häufig im Harne vorkommt.

Das Kreatin ist durch sein chemisches Verhalten ein Stoff, dem kein zweiter in der ganzen Chemie an die Seite gestellt werden kann; durch sehr schwache Einwirkungen, wie z. B. in einer gährenden Zuckerlösung (s. S. 153), verwandelt es sich in eine starke alkalische Basis und wieder rückwärts in einen neutralen Körper, lediglich durch Wasserabgabe oder Aufnahme, ohne dafs also beim Neutralwerden eine Säure mitwirkt; eine Verbindung von so merkwürdigen

Eigenschaften maſs für die Vorgänge im Apparat der Krafterzeugung eine gewisse Bedeutung haben.

Daſs diese Stoffe oder ein Theil davon das System verlassen, darüber kann wohl kein Zweifel bestehen, aber ich glaube, man geht zu weit, aus ihrer Gegenwart im Harn den Schluſs zu ziehen, daſs sie keinen Theil an den Vorgängen im Muskel genommen haben. Die organischen Alkalien, zu denen das Kreatinin gehört, sind Verbindungen eigener und sehr fester Art, und Jedermann würde es für unzulässig halten, aus dem Vorkommen des Chinins im Harn den Schluſs zu ziehen, daſs es ohne Einfluſs auf die Vorgänge im Körper ist.

Inosinsäure ist nach den neuesten Beobachtungen von Seekamp ein constanter Bestandtheil des Ochsenfleisches, wahrscheinlich von allem Fleisch *), ebenso Hypoxanthin.

Die an Quantität überwiegenden nicht krystallisirbaren stickstoffreichen Bestandtheile des Muskelfleisches sind ihrer chemischen Natur nach so gut wie unbekannt; zu den stickstofffreien gehört eine Substanz, die sich sehr leicht in Milchsäure umsetzt, vielleicht Zucker (Meiſsner) oder Inosit, der in gröſserer Menge im Herzmuskel vorkommt.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich, daſs Myosin oder Syntonin, Eiweiſs, Bindegewebe, Nervensubstanz und Phosphate den Muskel nicht ausmachen, sondern daſs die anderen verbrennlichen, ihrer chemischen Natur nach so überaus merkwürdigen Materien, als eben so nothwendige Bestandtheile desselben angesehen werden müssen; alle zusammen haben Theil an den Vorgängen des arbeitenden Muskels und müssen als die Bedingungen derselben angesehen werden.

---

*) Ich habe vor Kurzem beträchtliche Mengen inosinsauren Baryt, aus Rindfleisch dargestellt, aus Fray Bentos erhalten.

Es ist diefs kaum ein Schlufs, vielmehr eine Thatsache, die keiner Begründung bedarf, und wenn man die geformten Muskelbestandtheile als die Maschinentheile ansieht, so müssen die anderen beweglichen Muskelsubstanzen als das Arbeitsmaterial gelten.

Von diesem Gesichtspunkte aus erweitert sich, wie ich glaube, unser Verständnifs des Ernährungsprocesses, den wir bis jetzt nur nach seinen gröbsten Umrissen kennen, und die Verschiedenheit desselben in den Fleisch- und Pflanzenfressern tritt klarer hervor.

In den Pflanzen werden die Albuminate erzeugt, welche der Pflanzenfresser in Muskelfleisch verarbeitet; die Carnivoren leben von dem Fleische des Pflanzenfressers; der Organismus des Fleischfressers ist nicht unfähig, aus Pflanzenalbuminaten Fleisch zu erzeugen, aber er ist für sein Fortbestehen und seine Entwickelung auf die Verarbeitung von Pflanzenalbuminaten in Fleisch, von der Natur nicht angewiesen.

Der Organismus des Pflanzenfressers besitzt durch die ihm eigenen Einrichtungen die Fähigkeit, die ihm zur Nahrung dienenden Futterstoffe zu verarbeiten und in Theile seines Leibes überzuführen.

Dem Fleischfresser geht diese Fähigkeit völlig ab, sein Körper ist für die Verarbeitung von vegetabilischen Nahrungsmitteln, so wie sie die Natur darbietet, nicht geeignet.

Es ist unmöglich, ein fleischfressendes Thier mit Erbsen, Korn oder Gras zu ernähren; das Thier frifst diese Stoffe nicht und läfst sich auch nicht daran gewöhnen; seine Frefswerkzeuge sind zum Zerreifsen und Verschlingen, nicht zum Verkauen eingerichtet; die ihm zukommende Fleischnahrung bedarf, um assimilirbar zu werden, keiner Kauarbeit.

Es gelingt der Kunst des Menschen einem dieser Mängel, aber nicht allen, abzuhelfen und manche vegetabilische Nahrungsstoffe auch für Fleischfresser dienlich zu machen,

indem er z. B. das Korn in Mehl verwandelt; mit Brod oder Mehl in Form von Brei, Klöfsen oder Schmarn mit oder ohne Zusatz von Fett, können fleischfressende Hausthiere ernährt werden.

Die Ernährung des Fleischfressers mit solchen zubereiteten vegetabilischen Nahrungsmitteln ist immer unvollständig; sie nehmen ein grofses Volumen ein, und sein Verdauungsapparat ist für die Bewältigung gröfserer, für seinen Bedarf in einer gegebenen Zeit ausreichender Massen, nicht eingerichtet.

Die Ueberführung der Pflanzenalbuminate in Fleisch, in die Apparate seiner Kraft- und Wärmeerzeugung, die Verdauung des Stärkmehls, überträgt seinem Körper Arbeitsleistungen, die ihm seine natürliche Nahrung beinahe völlig erspart. Ein grofser Theil von der Summe seiner inneren Kraft geht in der Verarbeitung dieser Stoffe auf; er verliert seine Wildheit und wird seinem Character nach dem Pflanzenfresser ähnlich. Als Versuchsobject zur genaueren Ermittelung aller Ernährungsvorgänge ist darum ein Fleischfresser nicht tauglich.

Im Gegensatze hierzu sind die Arbeitsorgane des Pflanzenfressers, sein Kau- und insbesondere sein Verdauungsapparat nicht blofs zur Verkleinerung, sondern auch für die Aufnahme und Verarbeitung sehr viel gröfserer Massen von vegetabilischen Futterstoffen eingerichtet; in unseren eigentlich fleischproducirenden Hausthieren geht nahezu die ganze Summe der in ihrem Leibe erzeugbaren Kraft, für die innere Arbeit auf; aufser für die Tragung und Bewegung ihres Körpers verrichten sie keine äufsere Arbeit; was ihnen durch Zwang an äufserer Arbeit auferlegt wird, geht ihrer inneren, nämlich der Fleischerzeugung ab.

Vergleichen wir das Fleisch mit den Albuminaten, so fällt der Unterschied zwischen beiden sogleich in die Augen.

In 100 Theilen frischem magerem Muskelfleisch (Rind) sind:

Fett und Fleischmilchsäure	1,18	24,12
Syntonin, Fleischalbumin	18,00	
Gewebe, Gefäfse und Nerven	1,50	
Verbrennliche, lösliche Materien, Extractivstoffe	2,64	
Lösliche Salze	0,66	
Unlösliche Phosphate	0,14	
Wasser		75,88

Die Pflanzenalbuminate, welche im Leibe des Pflanzenfressers zur Erzeugung seines Fleisches dienen, sind chemisch identisch mit dem Syntonin und Eiweifs des Fleisches; weit mehr weichen die Gewebe und Gefäfse in ihrer Zusammensetzung von den Albuminaten ab, am Stärksten die verbrennlichen löslichen Bestandtheile der Muskelsubstanzen.

Es ist hieraus ersichtlich, dafs die Ueberführung der Pflanzenalbuminate in Fleischalbuminate den kleinsten, die Erzeugung der löslichen Bestandtheile des Muskels, den gröfsten Aufwand an innerer Arbeit erheischen, und da diese mit dem Verbrauche an Stoff im Verhältnifs steht, so bedürfen sie zur Erhaltung oder Vermehrung ihres Körpergewichtes eine gröfsere Masse von Albuminaten.

In dem lebenden Organismus kommen die nämlichen mechanischen Gesetze, welche die Arbeit in der unorganischen Natur beherrschen, zur vollen Geltung; und so hat denn die Beschaffenheit des Futters den gröfsten Einflufs auf die äufseren Arbeitsleistungen der Thiere.

In der Beurtheilung und Anwendung dieser Verhältnisse ist die Kunst wie gewöhnlich der Wissenschaft weit voraus, freilich ohne sie erklären zu können, was die Aufgabe der Kunst allerdings nicht ist.

Der Thierzüchter unterscheidet Kraftfutter vom gewöhnlichen Futter. Zu dem Kraftfutter gehören die Samen der

Getreidearten und Leguminosen, welche am Reichsten an Pflanzenalbuminaten und Stärkmehl, den leichtverdaulichsten Pflanzennährstoffen sind; sie erfordern weniger innere Arbeit und sehr viel weniger Zeit zu ihrer Verarbeitung in dem Magen der Thiere und zu ihrer Ueberführung in den Kreislauf, als die Nährstoffe im Gras und Heu, und man versteht, welchen mächtigen Einflufs der Zusatz von Hafer zum Heu, auf die Energie des Pferdes, der Bohnen und Erbsen auf die Fleischerzeugung beim Rindvieh und Schwein ausüben mufs.

Was an innerer Arbeit dem Thiere in der einen Richtung erspart wird, wächst dem Thiere in einer anderen Richtung zu.

Ganz dieselben Gesetze gelten für den Menschen, der die Eigenthümlichkeiten der pflanzen- und fleischfressenden Thiere in sich vereinigt.

Es giebt grofse Gesellschaftsclassen, ganze Völkerschaften, welche ausschliefslich von vegetabilischer Nahrung leben und die volle Arbeitsfähigkeit der Arbeitsthiere besitzen; aber der Mensch kann im grofsen Ganzen genommen zu höheren, namentlich zu energischeren Arbeitsleistungen das Fleisch, eine viel höher potenzirte Nahrung, nicht entbehren.

Im besonderen Grade gilt diefs für die Arbeiten des Gehirns oder die geistige Arbeit, welche das Thier nicht zu verrichten hat, und die einen eben so grofsen, vielleicht noch gröfseren Aufwand an innerer Kraft erheischen, als die mechanische Arbeit durch die Glieder. Zu ihrer Unterhaltung ist dem Menschen eine künstlich zubereiteten Nahrung von besonderem Nutzen und Jedermann weifs, dafs wenn seine Verdauungsorgane in Conflict mit seinen Speisen kommen, dafs die geistige und körperliche Arbeit dadurch leidet. Die Nahrung mufs so beschaffen sein, dafs man die Verdauungs- und gewisse innere Arbeiten nicht empfindet.

Die einfache Verminderung des Schlafes, in Folge von schwer verdaulicher Nahrung bringt in dieser Beziehung einen Unterschied hervor.

Man versteht ferner, dafs für einen Carnivoren zwei Gewichtstheile Albuminate in Form von Brod genossen, nicht äquivalent sein können mit zwei Gewichtstheilen Albuminaten in seiner Fleischnahrung; in letzterer empfängt er nicht nur die Albuminate in concentrirter, für den Umfang und die Leistungsfähigkeit seiner Verdauungsorgane passendsten Form, sondern er empfängt auch in dem Fleisch alle Bestandtheile seines Muskelsaftes; für den Fleischfresser bedarf das genossene Fleisch eines Minimums von innerer Arbeit, um dessen Bestandtheile rückwärts wieder, in seinen arbeitleistenden Muskelapparat überzuführen und für die anderen Bedürfnisse seines Körpers dienlich zu machen.

Die Umwandlung von einem Theile der Pflanzenalbuminate in die löslichen Muskelsubstanzen würde in seinem Körper eine gewisse Arbeit erheischen, die ihm durch deren Zufuhr im Fleische so gut wie vollständig erspart wird *).

Beim Braten und Kochen des Fleisches gerinnen die

---

*) Hieraus erklärt sich vielleicht eine von Bischoff und Voit am Hunde beobachtete auffallende Thatsache in Beziehung auf die Zunahme am Körpergewicht bei Fleischnahrung die, in gleichem Grade beim Pflanzenfresser nicht vorkommt.

Ein durch Brodfütterung herabgekommener Hund von 34 Kilogrm. Gewicht nahm bei Fütterung mit 1800 Grm. reinem Fleisch am ersten Tage um 600 Grm. Gewicht zu. Ein ganzes Drittel des genossenen Fleisches blieb in seinem Körper und vermehrte sein Körpergewicht um $^1/_{68}$.

Bei der Mästung des Rindviehes dagegen gilt als Regel, dafs für die Zunahme an Körpergewicht um 1 Pfund (= 125 Grm. trocken gedacht) die vier- bis sechsfache Menge von Albuminaten im Futter gereicht werden mufs; ein ziemlich sicheres Anzeichen, wieviel mehr Arbeit und Material für die Fleischerzeugung der Pflanzenfresser verbraucht.

Fleischalbuminate, die löslichen Muskelbestandtheile treten in die Flüssigkeit über, die im gebratenen Fleische wie in einem Schwamme nahe vollständig, im gekochten in kleinerem Verhältnisse enthalten sind; die Physiologen haben die bemerkenswerthe Beobachtung gemacht, dafs die durch die Hitze geronnenen Fleischalbuminate durch Kauen gehörig zertheilt noch löslicher oder, wie man sagt, noch verdaulicher sind, als im rohen Zustande; die rohen und gekochten Albuminate werden im Magen in einerlei Producte (Peptone) übergeführt, und die allgemeinste Erfahrung giebt zu erkennen, dafs das gebratene Fleisch oder das gekochte, mit der Brühe genossen, den gleichen Ernährungswerth besitzen, der dem rohen Fleische angehört, welches der Fleischfresser geniefst, und dafs mithin den löslichen Muskelbestandtheilen im gekochten Fleische die nämlichen Wirkungen im menschlichen Körper zukommen müssen, die sie in dem Organismus des Fleischfressers äufsern.

Von allen Organen im Körper sind die Verdauungswerkzeuge die umfangreichsten; sie haben, nach dem Herzen und den Athemmuskeln, vorübergehend die stärkste innere Arbeit zu verrichten. Ein bedeutend entwickelter Muskelapparat arbeitet stundenlang, um die verhältnifsmäfsig schweren Massen der Speisen in Bewegung zu setzen und die Mischung aller ihrer Theile mit dem secernirten Magensaft zu vermitteln, und es ist leicht verständlich, dafs die Kraft, welche diese Muskeln verbrauchen, vorzugsweise den Muskeln der willkürlichen Bewegung abgehen mufs; daher denn die äufsere Ruhe eine der Bedingungen einer kräftigeren Verdauung*).

*) Man versteht den Einflufs verschiedener arbeitender Apparate aufeinander leicht, wenn man sich an die Vorgänge in einer industriellen Werkstätte erinnert, in welcher durch einen einzigen Dampfkessel, d. h. durch die verfügbare Kraft, mehrere Maschinen, z. B. ein Walzwerk und ein Hammerwerk im Gang erhalten

Der Einfluſs schwerverdaulicher Nahrungsmittel oder einer Störung der Verdauung auf die Thätigkeit aller übrigen Organe im Körper, auf die mechanische Arbeit der Glieder, die Gehirnarbeit, den Schlaf ist bekannt genug. Es ist einleuchtend, daſs schwer verdauliche Nahrungsmittel eine längere, leicht verdauliche eine kürzere Zeit für ihre Verdauung erheischen und daſs die Zeit im Verhältniſs zur Arbeitsleistung stehen muſs; je kürzer die Zeit der Verdauung ist, je mehr wird erspart an Kraft, welche selbstverständlich den übrigen Organen zuwächst. Von diesem Gesichtspunkte aus, der Ersparung der Arbeitskraft, gewinnt die Kunst der Zubereitung der Speisen für die Menschen sowohl, wie für die Thiere eine hohe Bedeutung.

„Die Suppen und der Brei", sagt Hippocrates, „sind erfunden worden, weil die Erfahrung die Menschen belehrte, daſs die Speisen, welche sich für den Gesunden eignen, für den Kranken nicht dienlich sind."

Ich habe bereits den bemerkenswerthen Erfolg erwähnt, den man durch die einfache mechanische Zertheilung gewisser vegetabilischer Nahrungsmittel, für ihre Verdauung im Körper des Fleischfressers erzielt; sie erspart ihm die Kauarbeit und erhöht ihre Verdaulichkeit; es ist wahrscheinlich, daſs durch Kochen des Mehls zu Brei, durch die Ueberführung des Stärkmehls in Dextrin und Zucker und geeignete Zusätze, ihr Nährwerth für ein solches Thier noch verstärkt werden könnte.

Für den Menschen im Besonderen ist die richtige Wahl und Zubereitung seiner Speisen, zur Entfaltung und Aeuſserung aller seiner Kräfte von hoher Wichtigkeit.

---

werden sollen; wenn das Walzwerk in Thätigkeit ist, leistet der Hammer nur schwache Dienste und wenn der Hammer arbeitet, lassen sich nur leichte Bleche walzen.

Man kann das Brod, welches den Menschen erhält, mit dem Heu im gewissen Sinne vergleichen, womit man ein Pferd ernährt; aber mit Heu allein, lassen sich nicht alle Fähigkeiten des Pferdes zur vollen Entwickelung bringen.

Man darf nur den Brod und Kartoffel essenden deutschen mit dem Fleisch verzehrenden englischen und amerikanischen Arbeiter in ihren Arbeitsleistungen vergleichen, um sogleich zur Klarheit darüber zu kommen, in welchem Grade die Natur der Speisen bei den letzteren, z. B. der Fleischgenufs, die Gröfse, Energie und Ausdauer der Arbeit steigert; oder den englischen Staatsmann, der in einer fünf- und mehrstündigen Rede in einer Kammerdebatte seine Ansichten erläutert und die seiner Gegner bekämpft, der in seinem 60. Jahre seine volle Jugendkraft in den anstrengendsten Jagden bewährt, mit dem deutschen Gelehrten, der in demselben Alter den Rest seiner Kräfte sparsam zusammenhält, um noch leistungsfähig zu sein, und den ein Spaziergang von ein paar Stunden erschöpft *).

*) Am hohen Goldberg in der Rauris arbeiten die Bergleute in einer Höhe von 7500 Fufs über dem Meere und es können nur vollkommen gesunde, kräftige Männer den Berggang ertragen. Als Regel gilt, dafs bei einem Lebensalter von rund 40 und einer Dienstzeit von 20 Jahren der Rauriser Knappe nicht mehr fähig ist, den Berggang auszuhalten.

Am Rathhausberg bei Böckstein liegt das Berghaus Hieronymus 6064 Fufs, jenes bei Kristof 6700 Fufs hoch, das eine 1500, das andere 800 Fufs niedriger, als in der Rauris, und in diesen Höhen wird der Bergmann erst in einem Alter von rund 50 und einer Dienstzeit von 30 Jahren arbeitsunfähig. Athmungsbeschwerden und daraus hervorgehende Krafterlahmung, vornehmlich in den Füfsen, zwingen den Bergmann, den Dienst als untauglich hierzu aufzugeben. Der Einflufs der Höhe auf den körperlichen Zustand eines arbeitenden Mannes ist in diesen unbezweifelbaren Thatsachen bemerklich genug, und daraus erklärlich, dafs mit der Abnahme des Luftdruckes, zu der täglichen Arbeitsleistung durch die Glieder, eine dauernd gesteigerte Arbeit der Athemmuskeln für

Für grofse dauernde geistige und körperliche Arbeitsleistungen gehören nicht blofs gute Verdauungswerkzeuge, sie sind eben so sehr bedingt durch die richtige Wahl der Speisen, welche so beschaffen sein müssen, dafs sie, um zu ihrer vollen Wirkung in dem Körper des Arbeitenden zu gelangen, den kleinsten Bruchtheil seiner verfügbaren Kraft in Anspruch nehmen, so dafs ein um so gröfserer Rest zur vollen freien Verfügung des Individuums verwendbar bleibt.

Auf die Bekanntschaft der richtigen Ernährung zu den Arbeitsleistungen kommt es denn doch bei dem Menschen vorzugsweise an. Wir müssen uns nach ganz anderen Factoren zur Beurtheilung dieser Verhältnisse umsehen, seitdem wir den Harnstoff als Mafs der Arbeit, und wie die Versuche von Dr. Parkes beweisen, auch als ausschliefsliches Mafs für die Zu- und Abnahme des ruhenden und arbeitenden Körpers leider verloren haben.

Die Leistungen der Kunst, die sich mit der Zubereitung der Speisen beschäftigt, sind in Beziehung auf die Ersparung der Kraft und der Steigerung der Wirkungen der Speisen, in der Zeit, wahrhaft bewundernswürdig. Durch den Einflufs der Siedehitze wird, wie erwähnt, die Ernährungsfähigkeit der Hauptbestandtheile der Nahrung eher erhöht als vermindert; das Braten und Kochen, das lange und schwache

---

die Athmung und des Herzens für den Blutkreislauf hinzukommt, welche den Körper früher aufreibt.

Auf die Arbeit selbst hat die Qualität der Nahrung dieser Bergleute einen ganz entschiedenen Einflufs; denn während der Arbeiter am Rathhausberg mit Waizenmehl, Brod, Rindschmalz und Milch auskommt, mufs der Arbeiter in der Rauris, in einer 1500 Fufs höheren Region, mitten in den Gletschern, um überhaupt arbeitsfähig zu sein, noch dazu 0,7 Pfd. (392 Grm.) Fleisch und $^1/_4$ Pfd. Bohnen verzehren, was eine weitaus ungenügende Ration ist, um ihn über sein vierzigstes Jahr hinaus, im kräftigsten Mannesalter, arbeitsfähig zu erhalten (s. Chem. Briefe, Bd. II, S. 484).

Sieden bei der Zubereitung der verschiedenen Fleischsorten von Säugethieren, Fischen und Geflügeln, die Wahl der Gemüse und Saucen, welche den einzelnen Gerichten beigegeben werden; alles ist wie berechnet für den Zweck der Zertheilung, der Ergänzung und Verstärkung ihrer wirkenden Bestandtheile und Verkürzung der Zeit der Verdauungsarbeit oder der leichteren Verdauung. Der Zucker und Milchzucker machen bei dem Kinde schon einen Unterschied und geben beiden einen Vorzug vor dem Stärkmehl.

Der erfahrene Koch legt den höchsten Werth als Zusatz zu seinen Producten auf die löslichen Bestandtheile des Muskels der Säugethiere, das Arbeitsmaterial des Muskels; aus den Fleischabfällen der Küche bereitet er sich einen Extract im Vorrath, dessen Name *Stock*, den der englische Koch diesem Extracte in dem Sinne von „Bereicherung“ oder „Grundlage“ giebt, die hohe Bedeutung hinlänglich bezeichnet, die er ihm als Bestandtheil und Zusatz zu seinen Speisen beilegt.

Es ist völlig unverständlich, dafs der Werth der Extractivstoffe des Fleisches für die Diätetik nicht längst erkannt und als völlig festgestellt betrachtet wird und über ihre Bedeutung für den Menschen, selbst bei Aerzten noch Zweifel herrschen, während die Bekanntschaft mit der Wirkung dieser Stoffe in der Form von Fleischbrühe und Suppen zur Hebung der Kräfte des Genesenden nicht nach Jahrhunderten, sondern seit Hippocrates Zeiten bemessen werden mufs.

Es ist klar, dafs diese Stoffe in der Form von Suppen oder Saucen, überhaupt als Zusatz zur vegetabilischen Nahrung, im Körper des Menschen dieselbe Wirkung besitzen müssen, die ihnen, im Fleische genossen, zukommt.

In Beziehung auf die Wahl der Speisen, entsprechend den Bedürfnissen des Menschen, ist der Instinct, geleitet durch den Wächter der Gesundheit, den Geschmack, ein

untrüglicher Führer; er kann wohl vorübergehend, aber auf die Dauer nicht getäuscht werden. Wie mit Fracturschrift steht das Naturgesetz neben den Eingängen der Münchener Bierkeller in der unvermeidlichen, nie fehlenden Käsbude geschrieben. Der Bierconsument geniefst sein Respirationsmaterial in Form von Bier, und den zur Blutbildung und Krafterzeugung unentbehrlichen Stoff in der Form von Käse, und da das Bier seiner Respirationsarbeit leichter dient, als das Fett, so hafst er das Fett und erklärt es für ungesund; er ifst beim Bier seinen Käse ohne Butter.

Die Extractivstoffe des Fleisches treten, in den Speisen zugeführt, als wahre Nährstoffe für ihre identischen, aus den Albuminaten zu erzeugenden Producte ein. Die einfachsten Beobachtungen dürften sehr bald über diese Wirkung jeden Zweifel beseitigen.

Die Versuche von Bischoff und Voit haben die Thatsache festgestellt, dafs dem Leim in Verbindung mit Fleisch ein beträchtlicher Nährwerth ($^1/_4$ des Eiweifses) zukommt, so zwar, dafs ein Hund von 36 Kilogrm., der bei Ernährung mit 500 Grm. Fleisch allein, in 4 Tagen um 1 Pfd. an seinem Körpergewichte verlor, bei Zusatz von 200 Grm. Leim zu derselben Menge Fleisch in 3 Tagen dagegen um 134 Grm. an Körperfleisch zunahm.

Nach allen unseren Kenntnissen von der Natur des Leims und seiner Zusammensetzung läfst sich dieses Nährvermögen nicht daraus erklären, dafs der Leim oder ein Theil davon zu Eiweifs wird und die genossene Menge Eiweifs dadurch vermehrt; sondern weil er die Stelle von gewissen, dem Organismus nöthigen Producten vertritt, welche gleichfalls und leichter im Körper aus dem Leime erzeugbar sind, als aus Eiweifs, und dafs er dem Thiere in Folge hiervon an Arbeit und eine gewisse Menge für andere Zwecke verwendbares Eiweifs erspart.

Ein Hund kann mit gekochtem Brei von ganzem Korn bei Zugabe von Knochen vollständig und nahezu eben so gut, wie mit Fleisch allein, ernährt werden.

Ich glaube, dafs der Mangel an Verständnifs der Ernährungs- und diätetischen Gesetze auf zwei irrige Vorstellungen zurückgeführt werden mufs; die eine ist, dafs man bei Versuchen über Ernährung *ein* Thier als den Repräsentanten *aller* Thiere häufig angesehen und sich berechtigt geglaubt hat, aus dem Resultate solcher Versuche mit diesem einen Thier Folgerungen für den Ernährungsprocefs im Allgemeinen, von dem des Fleischfressers z. B. auf das Verhalten des Pflanzenfressers zu ziehen, und von der Wirkung, welche die vegetabilische Nahrung im Körper des Fleischfressers hat, rückwärts Schlüsse auf den Ernährungswerth des Fleisches und umgekehrt zu machen.

Der ungleiche Kraftverbrauch in Individuen verschiedener Thierclassen oder die Erzeugung von Kraft zur Verrichtung von inneren und äufseren Arbeiten kommt bei vielen Physiologen weiter nicht in Betracht; für manche sogar ist der Thierkörper nichts anderes, als eine Maschine, welche Eiweifs in Harnstoff umsetzt.

Ein zweiter eben so grofser Irrthum liegt darin, dafs manche Physiologen dem Eiweifs eine Wirkung zuschreiben, die ihm, seiner Natur nach, gar nicht zukommt.

Das Eiweifs ist nichts anderes für den Thierkörper, als was Kohlensäure, Wasser und Ammoniak für die Pflanzen sind, und so ist denn sein Werth hoch genug. Neben der Bedeutung, welche das Wasser für die Pflanze hat, indem es ihr den Wasserstoff liefert, besitzt es noch einen anderen chemischen Werth für die Pflanze, welcher darin besteht, dafs das Wasser die Aufnahme der Kohlensäure und die Zufuhr der mineralischen Nährstoffe vermittelt; eben so hat die Kohlensäure, welche den Kohlenstoff liefert, den beson-

deren Werth, dafs sie gewisse Nährstoffe, welche das Wasser nicht löst, löslich macht; und ähnliche Eigenschaften besitzt denn auch das Eiweifs, aber besondere Wirkungen kommen dem Eiweifs nicht zu, und es ist ein Fehler im Verständnifs der Natur des Eiweifses, wenn man glaubt, mit dem Eiweifsbegriff physiologische Erscheinungen erklären zu können. Das Eiweifs wirkt nur durch die Dinge, die daraus erzeugt werden, und so ist es mir so gut wie unmöglich, mich in die modernen Begriffe von Organ-Eiweifs und circulirendem Eiweifs hineinzufinden, die denn doch einerlei Ding sind; sie verwirren mich zuletzt in dem Grade, dafs ich, um einen trivialen Ausdruck zu gebrauchen, Rechts von Links nicht mehr zu unterscheiden weifs.

Alle verbrennlichen geformten Bestandtheile des thierischen Leibes sind veränderte Eiweifsatome, ganz so, wie die Bestandtheile des Pflanzenleibes veränderte Kohlensäureatome sind, und es ist ganz gewifs, dafs die meisten im Thierleibe aus dem Eiweifs entstandenen Producte, als Nahrung genossen, sich in dem Processe der Ernährung und Krafterzeugung und in besonderen Vorgängen jedes in eigener Weise zu vertreten vermögen, wie diefs vom Zucker und allen Fetten und ihren Derivaten, dem Alkohol u. s. w. in dem Processe der Wärmeerzeugung geschieht. Die beschränkten Begriffe von Nahrungsmitteln, die auf der Beobachtung der Vorgänge in dem Körper der Pflanzen- und Fleischfresser beruhen, müssen für den Menschen erweitert werden.

Da man unter „Verdauung" im chemischen Sinne nichts Anderes verstehen kann, als den Procefs der Umsetzung der Colloïde in der Nahrung (zu denen das Albumin, der Käsestoff, der Leim, Stärkmehl und Gummi u. s. w. gehören) in einen diffundirbaren Zustand, so begreift man, dafs die in der Nahrung genossenen Bestandtheile des Muskelsaftes ihrer Hauptmasse nach keiner Verdauung bedürfen, und dafs sie,

in der Fleischnahrung und für sich genossen, zuerst und lange vorher, ehe das Eiweifs löslich im Magen geworden ist, in den Kreislauf übergehen und die ihnen zukommende Wirkung äufsern; sie gehören zu den normalen Bestandtheilen des Fleisches und müssen als hochpotenzirte wahre Nahrungsmittel angesehen werden, nicht, wie ich ausdrücklich wiederhole, in der Bedeutung, welche das Eiweifs als Nährstoff besitzt, sondern in einer viel höheren; es ist unmöglich, mit diesen Stoffen das Eiweifs in seinen Functionen zu vertreten, aber es kommt ihnen eine Wirksamkeit zu, ohne von Eiweifs begleitet zu sein; es sind Arbeit ersparende und in gewisser Richtung Kraft erhöhende Nährstoffe.

In gleicher Weise mufs der Leim zu den Eiweifs ersparenden Nährstoffen gerechnet werden.

Von diesem Gesichtspunkte aus studirt, werden wir, wie zu hoffen ist, eine ganz andere Einsicht von der Wirkung vieler Genufsmittel zu erwarten haben, und selbst die Wirkung mancher Arzneimittel wird durch die Erweiterung des Ernährungsbegriffes erklärbar werden.

Ich halte es für ganz unbezweifelbar und sicher, dafs bei unzureichender Fleischnahrung durch den Zusatz der Extractivstoffe des Fleisches zur Pflanzennahrung, immer vorausgesetzt, dafs diese eine hinlängliche Menge von Albuminaten in verdaulichem Zustande enthält, der vegetabilischen Nahrung der nämliche Wirkungswerth, den die Fleischnahrung im Körper des Menschen hat, verliehen werden kann, und dafs zuletzt die Beigabe des Fleischextractes das einzige Mittel ist, was uns zu Gebote steht, um beim Menschen den Mangel an Fleisch bei Pflanzenkost auszugleichen *). Ueber Dinge dieser

*) Versuche, welche Dr. E. Bischoff auf meine Veranlassung vornahm, durch Zusatz von Fleischextract zu Brod dessen Ernährungs- und Aufnahmsfähigkeit bei einem Hunde zu steigern, haben, wie sich durch richtigere Beurtheilung bereits bekannter Thatsachen

Art läfst sich nicht streiten, ihr diätetischer Werth mufs an Menschen, nicht an Hunden der Prüfung unterworfen werden.

---

hätte voraussehen lassen, keinen Erfolg gehabt; sie scheiterten an der Natur des Carnivoren. Das Thier konnte die für seinen Bedarf zur Erhaltung seines Körpergewichts erforderliche Menge der vegetabilischen Nahrung nicht fressen und das gefressene Stärkmehl nicht vollständig genug verdauen.

In den Versuchen von Bischoff und Voit (S. 210) ergab sich, dafs ein 34 Kilogrm. schwerer Hund 40 Tage lang mit Brod, so viel er fressen konnte, ernährt, nicht mehr als 771 Grm. Brod frafs, und nur $^7/_8$ davon, nämlich 676 Grm. Brod, verdauen konnte, der Rest ging in den Koth, in welchem unverdautes Stärkmehl nachweisbar war.

In den assimilirten 676 Grm. Brod berechnen sich :

Brodalbuminat	*Stärkmehl*
$55^1/_8$ Grm.	299 Grm.

Rechnet man das Stärkmehl in sein Aequivalent Fett (24 Stärkmehl = 10 Fett) um, und nimmt man an, der Zusatz von Fleischextract *habe das Brodalbuminat geradeauf in Fleisch verwandelt*, so würde der Hund empfangen haben :

in Form von Fleisch	*von Fett*
257 Grm.	125 Grm.

Diese Ration ist für einen Hund von 34 Kilogrm. nicht genügend, um sein Körpergewicht zu erhalten; das Thier bleibt im Zustande der Verhungerung; die Erhaltung seines Körpergewichts wäre nur dann zu erwarten gewesen, wenn zu der assimilirten Stärkemenge die vierfache Menge an Pflanzenalbuminaten, z. B. in Form von Kleber, zugesetzt worden wäre, oder wenn auf die verzehrte Menge Brodalbuminat es dem Hunde möglich gewesen wäre, die doppelte Menge Stärkmehl zu verdauen; er konnte aber die einfache Menge nicht bewältigen.

Nimmt man an, dafs der mit Brod ernährte Hund eben so viel Stickstoff als Darmsecret im Kothe abgiebt, als der mit Fleisch gefütterte und bringt diesen Stickstoff in Rechnung, so ergiebt sich, dafs der Hund das Brodalbuminat bis auf $6^1/_2$ pC. verdaute.

Vergleicht man die Ration rein vegetabilischer Nahrungsmittel, welche einen Menschen vollkommen arbeitsfähig erhält, mit der, welche ein Hund bewältigen kann, so fällt der Unterschied in dem Verdauungsvermögen beider sogleich in die Augen. Ein Holzknecht (Reichenhall) empfängt von seinem Herrn, wenn er am Montag nach dem Frühstück in den Berg geht, 3,4 Zollpfund Schmalz, 7,8 Pfd. Mehl und 4,5 Pfd. Brod; er kommt Samstags

Es ist schon Recht, dafs man das Einzelne erforscht, um das Ganze in seinem Werden und Wirken zu begreifen, aber um das Einzelne richtig zu interpretiren, mufs man ein klares Bild vom Ganzen in seiner vielseitigen Erscheinung und Begrenzung haben.

Ich weifs so ziemlich die Bedeutung von Experimenten und Thatsachen zu schätzen und wie ungleich an Werth sie für Schlüsse sind. Die einfache Beobachtung einer Naturerscheinung, die ohne unser Zuthun sich gestaltet, ist sehr

---

Abend nach Hause und ifst zu Hause zu Nacht. Die angegebene Nahrung mufs also für fünf volle Tage reichen; sie entspricht — das Stärkmehl in Fett und das Brod in Fleisch umgerechnet — 100 Mehl = 140 Pfd. Brod, worin 8 pC. Albuminate; pro Tag:

Fleisch	*Fett*
540 Grm.	626 Grm.

Nimmt man das Gewicht des Holzknechtes rund zu dem doppelten Gewichte des Hundes = 68 Kilogrm. an, so empfängt er demnach in seiner Mehl- und Fettnahrung nahe dieselbe Menge Fleisch, wie der Hund, aber $2^1/_4$ mal so viel Respirationsmaterial, und diefs ist es, was dem Hunde fehlte und was sein Körper zuschiefsen mufste. Auf eigene Rechnung kauft sich der Holzknecht noch 1 Mafsl gedörrtes Obst, sicherlich nicht einer Leckerei wegen, denn er vermehrt damit in seiner Speise das Quantum der arbeitenden Alkalien; die Holzknechte arbeiten andauernd, aber nicht rasch, sie sind kräftig dabei und muskulös gut entwickelt.

Versuche mit Hunden sind, wie man leicht einsieht, für die Beurtheilung des Nährwerthes der vegetabilischen Nahrungsmittel ohne allen praktischen Werth und eben so wenig läfst sich die Bedeutung des Fleischextractes für die Verbesserung der Pflanzennahrung an Carnivoren erproben, denn wir haben bei ihnen kein Mafs für ihre Arbeitsfähigkeit. Auf die Energie der Arbeit des Holzknechts würde die Zugabe des Fleischextractes zu seiner Mehlnahrung einen ganz anderen Einflufs geäufsert haben.

Der angegebene Speiseverbrauch der Holzknechte im bayerischen Gebirg, der mir aus den zuverlässigsten Quellen zugekommen ist, widerlegt die sehr verbreitete Meinung, dafs diese Leute bei einer Diät, welche vorzugsweise aus Zucker und Speck besteht, anstrengender Arbeitsleistungen fähig sind. Meinungen dieser Art sind wissenschaftlich der Beachtung nicht würdig.

viel wichtiger, häufig viel schwieriger als die Vorgänge, welche im Experiment unser Wille hervorbringt; in der ersteren spiegelt sich immer die Wirklichkeit, in dem Experimente unsere unvollkommenen Begriffe ab.

Ich erinnere mich, vor Jahren auf einem Spaziergang auf dem Wege von Berchtesgaden an den Königssee durch eine sehr einfache Beobachtung zum Abschlufs über den Ursprung des Kohlenstoffs in den Pflanzen gelangt zu sein. Ueber die Quelle desselben herrschte damals eine grofse Verwirrung, und es war schwer, über den Humus hinauszukommen. An dem erwähnten Wege ist der Beweis, dafs der Kohlenstoff der Pflanze nur von Kohlensäure stammen kann, von der Natur selbst gegeben. Man sieht dort von dem umgebenden Gebirge herabgestürzte Felsstücke mit Bäumen von 30 bis 40 Fufs Höhe bewachsen, deren Wurzeln in die feinen Felsenspalten eingeklammert, nur mit Moos und kaum mit einer ein paar Linien hohen Schicht Erde bedeckt sind, die sich durch den Staub darauf angesammelt hat. Von einer Zufuhr von Kohlenstoff durch Humus konnte bei dieser Vegetation keine Rede sein.

An Thatsachen ähnlicher Art, in welchen sich die Ernährungsgesetze offenbaren, fehlt es nicht; man mufs nur den guten Willen, sie zu sehen, haben.

Es scheint mir beinahe undenkbar zu sein, dafs der hohe Werth, den die französische Familie auf ihren Pot-au-feu legt, auf einer blofsen Einbildung beruht, dafs einer der ausgezeichnetsten Militärärzte in der französischen Armee, Dr. Baudens (s. Une mission médicale dans la Crimé. Revue de deux mondes, Tom. VII, 1857), es wagen würde, zu sagen: „La soupe fait le soldat", wenn er nicht die volle Ueberzeugung von der hohen Wirksamkeit der Fleischbrühsuppe mit den nöthigen vegetabilischen Zugaben hätte, die der französische Soldat häufig dem Fleische vorzieht.

Kann man im Ernste glauben, dafs das enthusiastische Lob, welches zwei der berühmtesten Mitglieder des französischen Instituts dem Fleischextracte als Stärkungsmittel für die verwundeten Soldaten im Felde, 36 Jahre vorher, ehe das Fleischextract ein Handelsartikel war, gezollt haben, auf Einbildung beruhe, und dafs der Ausspruch dieser beiden Männer, von denen der eine, Parmentier, Generalinspector des französischen Medicinalwesens, von dem Ende des siebenjährigen Krieges an alle Revolutionskriege, der andere, Proust, den ganzen spanischen Krieg mitgemacht hatte, nicht auf eine umfassende Erfahrung sich stütze?

Die tägliche Erfahrung giebt zu erkennen, dafs eine Abkochung von Erbsen mit Wasser, Fett und Kochsalz im Ernährungswerthe nicht gleich ist einer mit kräftiger Fleischbrühe und Fett bereiteten Erbsensuppe; die Wirkung beider auf den Menschen, der sie geniefst, in Beziehung auf Empfindung und Arbeitsleistungen ist sehr verschieden und weitaus zu Gunsten der mit Fleischbrühe bereiteten Suppe, und doch sind es nur die extractiven, nicht die Eiweifsbestandtheile des Fleisches, welche diesen Unterschied begründen.

Seit meiner Untersuchung des Fleisches i. J. 1847 habe ich mich unablässig bemüht, 16 Jahre ohne allen Erfolg und ohne irgend einen Gedanken, einen persönlichen Nutzen davon zu ziehen, den Fleischüberflufs Südamerika's und der Colonieen in der Form von Fleischextract für die europäischen Bevölkerungen nutzbar zu machen, und es ist denn doch eine höchst sonderbare Erscheinung, dafs jetzt, wo meine Wünsche sich verwirklicht haben, und nicht während der 20 vorangegangenen Jahre, die Wirkung der Fleischbrühe, von manchen Aerzten, sogar in Frage gestellt und bestritten wird, wie wenn es ein neues, nie dagewesenes Ding wäre. Aber es giebt immer Menschen, die es nicht ver-

zeihen können, wenn ein Anderer der Menschheit etwas Gutes erzeigt, und die es ganz in der Ordnung finden, dafs der, welcher es bietet, gestraft, und dafs es dem Empfänger verleidet werden mufs.

Es ist diefs freilich eine alte Erfahrung. „An mir", sagt Göthe (s. Eckermann, Gespräche mit Göthe, Bd. I, S. 76), „sollte sich das Wort eines Weisen bewähren, dafs wenn man der Welt etwas zu Liebe gethan, so wisse sie schon dafür zu sorgen, dafs man es nicht zum Zweitenmale thue."

Um die Suppentafeln (tablettes de bouillon), die seit einem halben Jahrhundert im Handel sind und Fleischextract sein sollten, aber nur aus Leim bestehen, hat sich niemals ein Arzt bekümmert.

Der Fortschritt in der Ernährungslehre, in der Pathologie und Therapie scheint mir zunächst von der Bekanntschaft und der Anwendung der Grundgesetze der Mechanik abhängig zu sein, welche die Bewegung und Arbeit in der ganzen Natur und so auch im thierischen Organismus beherrschen.

Das gröfste Hindernifs für die Beurtheilung und Einsicht in die Thätigkeiten der thierischen Maschine ist die stete Verwechselung der physiologischen Empfindung von Kraft mit der wirklichen Kraft.

Einer der ausgezeichnetsten Forscher im Gebiete der Medicin meint, „dafs die genossene Nahrung schon viel früher stärkt und kräftigt, ehe die eigentliche Verdauung wirklich vor sich gegangen ist, und dafs eine sehr geringe Aufnahme von Stoffen in das Blut allein schon einen genügenden Reiz gebe, um die Ermüdungszustände zu überwinden und zu mildern; daraus erkläre es sich, dafs ein Trunk frischen, kalten Wassers, ein Schluck Wein, Bier oder Schnaps vorübergehend als ein eben so kräftiges, ja sogar als ein kräftigeres Mittel erscheint, wie ein Stück Rindsbraten."

Richtig ist, dafs schon der Geruch des Bratens die Er-

müdung vergessen macht, aber uns glauben zu machen, dafs „Durst" und „Hunger" einerlei Zustände sind, diefs scheint denn doch zu weit zu gehen. Ein Trunk frisches, kaltes Wasser beim *Durst* ist ganz gewifs ein „kräftigeres" Stärkungsmittel als Rindsbraten, und Rindsbraten beim *Hunger* ein „kräftigeres" Stärkungsmittel als ein Glas Wasser. Schnaps und Wein erregen, aber sie stärken nicht; eine Peitsche würde dieselbe Wirkung haben. Es mag vorkommen, dafs ein Arbeiter unmittelbar nach dem Mahle wieder arbeiten mufs, aber freiwillig thut er es nicht; die Regel ist, dafs er nach seiner Mahlzeit eine Stunde ruhen mufs und erst nach mehreren Stunden einer intensiven Arbeitsleitung wieder fähig ist.

Empfindung und Arbeit sind grundverschiedene Dinge, und es mag noch lange dauern, ehe dem Geiste der Physiologen ihre scharfe Sonderung gelingt.

Die Pflanze ist ein Magazin von Sonnenkraft, die sich in ihren Theilen während ihrer Entwickelung gesammelt hat, und diese in den Nährstoffen der Thiere aufgespeicherte Kraft kommt im Thierleibe wieder zur Aeufserung, und es sind ihre mannigfaltigen Wirkungen, welche alle Erscheinungen des thierischen Lebens in sich einschliefsen und bedingen; die Ermittelung ihrer Gesetze sollte vor allem Anderen die Forschung beschäftigen.

In einer zusammengesetzten Maschine kommt es täglich vor, dafs durch den Gang der Maschine selbst, Störungen in der zu leistenden Arbeit entstehen; die Treibriemen verlängern sich oder eine Schraube wird lose, oder es entstehen an gewissen Theilen durch Reibung Verluste an Kraft, und so sehen wir denn in den grofsen industriellen Werkstätten Englands einen Mann unablässig beschäftigt, die vorhandenen Ursachen von Störungen aufzufinden und durch die ihm zu Gebote gestellten Mittel auszugleichen. Andere haben die

Aufgabe, die Maschinentheile in ihrem regelrechten Zusammenhange zu erhalten, die vorkommenden Ungleichheiten zu beseitigen, und alles diefs zu dem Zwecke, um der erzeugten Kraft die volle Wirkung in der Production zu sichern.

Es ist diefs ein sehr schwaches, kaum zutreffendes Bild für die Aufgaben, in die sich der Arzt und Chirurg in der Behandlung der unendlich zusammengesetzteren menschlichen Maschine theilen; aber ihr letztes Ziel ist immer, sie im regelrechten Gange und Zustande zu erhalten, so dafs von der in ihr erzeugten Kraft ein Maximum zur geistigen und materiellen äufseren Arbeit übrig bleibt.

Ich habe bereits die sehr bemerkenswerthe Thatsache erwähnt, dafs bei Fütterung eines Hundes mit einer Mischung von Fett und Fleisch, und zwar mit mehr Fleisch, als der Hund für seinen inneren Haushalt bedarf, der Ueberschufs des Fleisches, der im Körper nicht angesetzt wird, dem Umsatz verfällt, und dafs das beigegebene Fett dessen Zerstörung nicht hindert.

Diese Thatsache beweist das Vorhandensein einer Ursache im Körper, welche der Anhäufung der zum Fleischansatz nicht verwendbaren Blutbestandtheile eine ganz bestimmte Grenze setzt, und es dürften die Untersuchungen der Physiologen die Frage zu entscheiden haben, ob diese Ursache direct auf die colloïdalen Blutalbuminate wirkt, oder ob ihre Wirkung sich auf die in den Kreislauf übergegangenen Fleischbestandtheile, bevor sie den colloïdalen Zustand angenommen haben, beschränkt. Mit dem Verhalten der Thiere im Hungerzustand läfst sich kaum die Ansicht vereinigen, dafs die eben gedachte Ursache eine directe Wirkung auf die Blutalbuminate als solche hat.

Nach Allem, was wir über die Vorgänge im Muskel wissen, ist der Harnstoff kein Product der Muskelbestandtheile im Muskel selbst, und es gewinnt die Frage nach sei-

nem Ursprunge und in welchem Theile des Körpers er gebildet wird, ein hohes Interesse.

Stockvis und Heinsius haben in der Leber der Säugethiere Harnstoff gefunden und die Meinung ausgesprochen, dafs er in der Leber selbst aus Harnsäure gebildet werde; die Thatsache des Vorkommens des Harnstoffs in der Leber ist in einer umfassenden Untersuchung von Meifsner bewiesen worden.

Zur Beurtheilung der Vorgänge in der Leber, als des mächtigsten Spaltungsapparates in dem Körper der höheren Thierklassen, mufs die merkwürdige (S. 157 erwähnte) Beobachtung der Bildung der Galle von Schmulewitsch in Betracht gezogen werden. Harnsäure und die Gallensäuren sind stickstoffhaltige Verbindungen und müssen als Derivate des Albumins angesehen werden, eben so die Hippursäure, Kreatin, Glycocoll u. s. w.; in der Leber bildet sich ferner Zucker.

Vom chemischen Standpunkte aus, der hier allein in Frage kommen kann, ergeben sich bei der Vergleichung der Zusammensetzung des Blutalbumins, der Gallensäuren und der anderen stickstoffhaltigen Producte einige ganz interessante Beziehungen dieser Stoffe zu einander und zum Blutalbumin; als rein berechnete Verhältnisse haben sie keinen reellen Werth, sie können aber für Fragestellungen immerhin einigen Nutzen haben.

Fügt man der Formel, die ich in meinen chemischen Briefen (Bd. II, S. 156) für das Blutalbumin angenommen habe, 20 Aeq. Sauerstoff zu, so hat man darinnen geradeauf die Elemente von 12 At. Harnsäure, 2 At. Cholsäure, 1 At. Choleïnsäure und 14 At. Wasser.

Blutalbumin + 20 Sauerstoff = $S_2N_{27}C_{216}H_{169}O_{88}$ =

12 Harnsäure *Choleïnsäure* *2 Cholsäure*

$N_{24}C_{60}H_{24}O_{36} + NC_{52}H_{45}O_{14}S_2 + N_2C_{104}H_{86}O_{24} + 14\,HO.$

In gleicher Weise enthält die Cholsäure die Elemente der Hippursäure, Margarinsäure und eines Kohlehydrates; bei Hinzufügung von 2 Aeq. Sauerstoff zu 2 Choleïnsäure hat man die Elemente von Cystin, Cholesterin, Margarin und Kohlensäure.

Aus Cholsäure kann beim Hinzutreten von 4 Aeq. Wasser, Leucin, Oelsäure und Kohlensäure entstehen.

2 At. Harnsäure + 12 Aeq. Wasser enthalten die Elémente von 2 Glycocoll, 3 Harnstoff und 6 Aeq. Kohlensäure.

4 Aeq. Harnsäure + 22 Aeq. Wasser könnten zerfallen in 2 Kreatin, 5 Harnstoff und 14 Kohlensäure.

Es würde keinen Zweck haben, diese Berechnungen zu vervielfältigen, aber ich halte sie, wie gesagt, nicht für ganz werthlos, weil die Bekanntschaft der *möglichen* Beziehungen die Aufmerksamkeit auf die *wirklichen* weckt und dazu beitragen kann, das Verständnifs der normalen und pathologischen Vorgänge anzubahnen und zu erleichtern; das Vorkommen von Cystin im Harn erinnert in den obigen Formeln unwillkürlich an die Bildung von Cholesterin und umgekehrt, die des Leucins an Oelsäure u. s. w.

In der neueren Zeit haben sich mehrere Physiologen mit der Frage über den Ursprung des Fettes im Thierkörper beschäftigt.

Das Fett ist ein stickstofffreier Körper und ich glaubte, dafs seine Bildung mit den stickstofffreien Bestandtheilen der Nahrung in Beziehung stehen müsse, ohne die Möglichkeit seiner Erzeugung aus den Albuminaten zu läugnen.

Nach den Untersuchungen von Voit scheint es dagegen als ziemlich ausgemacht angesehen werden zu müssen, dafs das Fett ein Spaltungsproduct der Albuminate ist, und er hält es sogar für wahrscheinlich, dafs der Milchzucker in der Milch in Folge einer Oxydation aus dem Fette entstehe, so

dafs beide, Fett und Milchzucker, von den Albuminaten der Nahrung abzuleiten seien.

Die von Voit angestellte Untersuchung über den Ursprung des Fettes und des Milchzuckers in der Milch der Kuh führt aber, wie ich glaube, für dieses Thier zu ganz entgegengesetzten Schlüssen, und es dürfte nicht ohne Interesse sein, die Grundlage seiner Versuche und Betrachtungen einer genaueren Prüfung zu unterwerfen.

Den wichtigsten Beweis, welchen Voit für die Wahrscheinlichkeit der Fettbildung aus Albuminaten geltend macht, stützt er auf einige mit v. Pettenkofer gemeinschaftlich angestellte Versuche, durch welche er dargethan glaubt, dafs in dem Leibe eines mit Fleisch gefütterten Hundes Fett aus Fleisch gebildet werde oder gebildet werden könne.

In der Bilanz der Einnahme an Kohlenstoff im verfütterten Fleisch und der Ausgabe in der Kohlensäure, dem Harn und Koth ergab sich ein Deficit in der Ausgabe von 3,8 Grm. Kohlenstoff, und die Erwägung, was aus diesem Kohlenstoff geworden sein könne, macht ihn geneigt zu glauben, dafs er in Fett übergegangen und in dieser Form im Körper des Hundes zurückgeblieben sei.

Obwohl die beobachtete Differenz von 3,8 Grm. sehr klein ist, so hält es Voit nicht für glaubwürdig, dafs sie auf einem Versuchsfehler beruhen könne.

Bei der näheren Kenntnifsnahme der in Rechnung genommenen Ergebnisse fällt zunächst in die Augen, dafs die tägliche Ausgabe an Harnstoff zwischen 100,41 und 115,02 Grm. Harnstoff und eben so die Kothmenge um 18,1 Grm. bis 53,6 Grm. Koth schwankt.

Die Kohlenstoffmenge des Harns ist berechnet aus dem Mittel von 10, die des Kothes aus dem Mittel von 7 Versuchen; dagegen sind nur *drei* Respirationsversuche für die Bestimmung

des Kohlenstoffs in der ausgegebenen Kohlensäure in Rechnung genommen.

Es scheint mir darin ein, wenn auch kleiner Fehler zu liegen, denn eine richtige Bilanz konnte nur dann erwartet werden, wenn die Ausgabe an Kohlenstoff im Harn und Koth sich auf die nämlichen Tage bezöge, an welchen der Kohlenstoff der ausgeathmeten Kohlensäure bestimmt worden ist; aber an diesen Tagen liefs der Hund keinen Koth, und so können denn die angegebenen Zahlen nur Schätzungen sein, die bei der so kleinen Differenz von 3,8 Grm. Kohlenstoff bewundernswürdig genau sind, aber für absolut genau, um damit eine Theorie der Fettbildung begründen zu dürfen, wird sie wohl Niemand ansehen, der mit Versuchen dieser Art näher vertraut ist.

Wenn man aber auch die Richtigkeit des Deficits nicht bestreiten wollte, so verliert der Schlufs Voit's, dafs die in der Ausgabe fehlenden 3,8 Grm. Kohlenstoff in Fett übergegangen seien, alles Gewicht, weil er vergafs, dafs das Fleisch, welches er verfütterte, eine gewisse Menge Fett enthielt. In seinen früheren mit Bischoff angestellten Versuchen sagt er : „das Fleisch war gutes frisches Kuhfleisch, jederzeit *sehr sorgfältig* von Fett, Knochen u. s. w. rein präparirt. Verschiedene Analysen zeigten, dafs dasselbe im Durchschnitte höchstens noch 1 pC. Fett enthielt." (Die Gesetze der Ernährung des Fleischfressers. S. 56.)

Ich habe in einem sehr mageren Stück Kuhfleisch, welches von Herrn Prof. Bischoff für diesen Zweck ausgewählt worden war, das Fett (durch Auflösung des Fleisches in Salzsäure) bestimmt und $^1/_3$ pC. daraus erhalten.

Beachtet man nun, dafs in Voit's und v. Pettenkofer's Versuchen der Hund täglich mit 1500 Grm. Fleisch gefüttert wurde, so macht, wenn man $^1/_3$ pC. Fett darin annimmt, dieser Fettgehalt täglich 5 Grm. Fett aus, und wenn

die beobachtete Differenz von 3,8 Grm. Kohlenstoff, genau entsprechend 5 Grm. Fett, thatsächlich bestand, so ist es denn doch unendlich wahrscheinlicher, dafs diese in dem Fleische empfangenen 5 Grm. Fett im Körper des Hundes einfach zurückgeblieben sind, als anzunehmen, dafs die genossenen 5 Grm. Fett in der Nahrung zur Respiration verwendet, und andere 5 Grm. Fett aus den Albuminaten des Fleisches erzeugt worden seien. Mit den ökonomischen Gesetzen im Thierleibe läfst sich eine solche Annahme nicht vereinigen.

Voit hat ferner unbeachtet gelassen, dafs in seinen früheren mit Bischoff angestellten Versuchen (a. a. O. S. 79) ein Hund mit 300 Grm. mehr Fleisch, nämlich mit 1800 Grm. Fleisch gefüttert, in 7 Tagen an seinem Körpergewichte beinahe ein halbes Pfund (230 Grm.) verloren hat.

Diefs spricht eben so wenig wie die neueren Versuche von Voit für eine Fettbildung aus Fleisch im Körper eines Carnivoren. Man könnte freilich sagen, dafs der Gewichtsverlust eines Thieres bei Fleischfütterung, die Bildung von Fett aus Fleisch nicht geradezu widerlege, denn das Fett müsse eine gewisse Menge Wasser verdrängen und davon könne die Gewichtsabnahme herrühren; aber ein solcher Einwurf kann doch nur dann einige Bedeutung haben, wenn die Fettbildung aus Fleisch zweifellos bewiesen wäre, was sie nicht ist.

In Voit's Untersuchung erkennt man denselben Fehler, den Pasteur beging, als er aus dem Verlust in seiner Bestimmung des Ammoniaks in Gährmischungen, dessen Quelle ihm unbekannt war, eine positive Thatsache erschlofs, was in der Naturforschung nicht zulässig ist.

Als Argumente in der Fettbildungsfrage wird man, wie aus obigen Betrachtungen sich ergiebt, Voit's Versuche mit dem Hunde fernerhin nicht mehr gelten lassen können.

Was die Versuche Voit's mit der Milchkuh betrifft, so bewegen sich seine Auseinandersetzungen ganz wie in Thomson's Untersuchung um die irrige Vorstellung, dafs eine an Albuminaten reiche Nahrung auf die Butterbildung Einflufs habe und dieselbe vermehre, während die vorhandenen Erfahrungen nur dafür sprechen, dafs das *Kraftfutter* den *Milchertrag* vermehrt.

Die in dieser Richtung von Kühn angestellten Versuche zeigen, dafs die Zusammensetzung der Kuhmilch bei verschiedenen Thieren und Futtermischungen sehr constant ist; sie weicht im Wassergehalte, aber in längeren Versuchsperioden kaum in den relativen Verhältnissen ihrer Bestandtheile ab; „bei dem Butterfette zeigten sich nächst dem Zucker die gröfsten Differenzen. Das Mittel aller Thiere beträgt 0,09 pC. zu Gunsten der um 17 bis 18 pC. höheren Fütterung" (Landwirth. Versuchs-Station ed. Dr. Nobbe, Bd. XII, S. 154, 1869). Diefs ist eine aufserordentlich kleine Differenz.

Es ist klar, dafs man nur dann von einem Einflusse der Albuminate auf den Butterertrag sprechen könnte, wenn durch den Zusatz von Albuminaten zum Futter der Buttergehalt der Milch bemerklich und dauernd gestiegen wäre, während die Beobachtung nichts anderes ergiebt, als dafs der Milchertrag bei Zusatz von Mehl zum Heu zunimmt.

Der Schlufs, zu welchem Voit gelangt, ist folgender; er sagt: „Was unsere Hauptfrage betrifft, so ergiebt sich, dafs im Ganzen die Kuh von dem Futter 1658 Grm. Fett in den Kreislauf aufgenommen hatte (vier Fünftel von dem Fett, welches die Milch enthielt); die im Harn enthaltenen 562,35 Grm. Stickstoff entsprechen 3602 Grm. Eiweifs, welche nach unseren Betrachtungen liefern 1851 Grm. Fett (100 Eiweifs = 51 Fett)."

„Wir haben also im Ganzen von der Nahrung und dem Eiweifs 3809 Grm. Fett zur Verfügung. Die Milch enthält aber nur 2024 Grm. Fett; zieht man dieses von dem Fette ab, was durch das Eiweifs geliefert worden ist oder geliefert worden sein könnte, so bleiben 1485 Grm. Fett übrig, welche zur Bildung des Milchzuckers nahezu ausreichend sind, so zwar, dafs man wenigstens für den obigen Fall die Kohlenhydrate keinesfalls für das (fehlende Fünftel) Fett und wahrscheinlich auch nicht für den Milchzucker zu Hülfe zu nehmen braucht.“

Diese Rechnung ist so klar wie möglich : *alles* Eiweifs des Futters, welches in den Kreislauf übergeht, setzt sich im Körper der Milchkuh um, in Käsestoff, Harnstoff und Fett; was in der Milch an Fett fehlt, liefert das Eiweifs, und der Rest von Fett, welcher übrig bleibt, verwandelt sich in Milchzucker.

Der Richtigkeit dieser Rechnung stehen aber sehr gewichtige Bedenken entgegen.

Es ist zunächst eine ganz festgestellte Thatsache, dafs ein Thier im Beharrungszustand, einer gewissen Quantität von Albuminaten und stickstofffreien Stoffen für die Unterhaltung seiner inneren Arbeiten bedarf; der Stickstoff der Albuminate tritt im Harn und Koth, im ersteren als Harnstoff und Hippursäure u. s. w. aus.

Eine Kuh, welche Milch producirt, bedarf einer gröfseren Menge Futter und darin ein ähnliches Verhältnifs von Albuminaten wie ein arbeitender Ochs (für 100 ℔ Lebensgewicht 0,23 ℔ Albuminute und 1,25 bis 1,4 ℔ stickstofffreie Stoffe, Settegast); bei beiden Thieren ist die aufgenommene Stickstoffmenge gleich, bei der Kuh geht ein Theil des Stickstoffs in die Milch als Käsestoff über, der Rest ist im Harn und Koth. Zieht man von dem Stickstoff im Harn des Ochsen den Stickstoff ab, den die Milch der Milchkuh enthält, so ist

der Rest des Stickstoffs in dem Harn beider Thiere gleich. Das Gewicht beider Thiere bleibt unverändert, und es ist klar, dafs das Albuminat, welches in der Milchkuh zu Käsestoff wird, in dem Körper des Ochsen zur Arbeit verbraucht wurde. Die secernirte Stickstoffmenge ist im Ganzen gleich, aber die im Harn des Ochsen ist gröfser.

Wenn demnach, wie Voit meint, *alles* Eiweifs, welches dem Stickstoff im Harn entspricht, sich mit Hinzuziehung von Fett aus dem Futter, im Körper der Kuh in Harnstoff und Milch umgesetzt hätte, ähnlich etwa wie in einer Mühle das Korn in Kleie und Mehl zerfällt, so bleibt kein Eiweifs für den Haushalt des Thieres übrig. Diefs führt selbstverständlich zu der Annahme, dafs die Kuh lediglich auf Kosten der stickstofffreien Bestandtheile des Futters gelebt und ihre innere Arbeit damit bestritten habe.

Nimmt man dagegen an, dafs das dem Stickstoff im Harn entsprechende Eiweifs, zur inneren Arbeit und Ersatz der im Stoffwechsel ausgetretenen Körpersubstanz gedient habe, so würde daraus folgen, dafs die Producte des Stoffwechsels zur Milcherzeugung verwendet worden wären und dafs 85 pC. dieser Producte aus Harnstoff und Fett bestanden hätten!

Fragen wir nun nach den zwingenden Gründen, die uns, mit Ausschliefsung von Allem, was wir von den Producten des Stoffwechsels wissen, veranlassen könnten, Schlüsse dieser Art als wahr gelten zu lassen, so giebt uns Voit in seiner Abhandlung über die Fettbildung (S. 116) die folgende Antwort:

„Da ich vor der Hand nichts Besseres weifs, so lasse ich aus 100 Eiweifs 33,5 Harnstoff und 51,4 Fett entstehen."

Diefs ist die eigentliche Grundlage von Voit's Milchbildungstheorie, eine rein erdachte Spaltung des Eiweifses in Fett und Harnstoff, in Verhältnissen, wie sie für seine

Rechnung passen und lediglich gemacht, um an der Stelle von mangelnden Thatsachen einer eingebildeten Erklärung zur Grundlage zu dienen. Damit in Uebereinstimmung steht denn sein Verfahren, die vorhandenen Thatsachen über die Milchbildung seinen Ansichten anzupassen; in seiner Hand sind sie wie Wachs, dem man durch Kneten die gewünschte Form giebt.

In der Naturforschung überzeugt man mit einem solchen Verfahren Niemand; es ist stets ein Merkzeichen, dafs es an Thatsachen fehlt, die von selbst sprechen.

Mit allen diesen zahlreichen, unendlich mühsamen Analysen und Arbeiten ist man in Beziehung auf den Ursprung des Fettes und Milchzuckers in der Milch der Kuh um keinen Schritt weiter gekommen, und zwar, wie ich glaube, darum nicht, weil die Frage nicht richtig gestellt gewesen ist; man darf sich nur denken, dafs Voit zu seinen Versuchen eine andere Kuh gewählt hätte, welche anstatt viel Milch wenig Milch gab, so würde seine Rechnung höchstwahrscheinlich sehr viel günstiger noch für seine Theorie ausgefallen sein; es hätte sein können, dafs die secernirte Harnstoffmenge, bei dieser Kuh, eben so grofs ausgefallen wäre, wie bei seiner Versuchskuh, und er hätte dann beim Umrechnen des Harnstoffs in Eiweifs, Eiweifs genug zur Verfügung gehabt, um *alle* Bestandtheile der producirten kleineren Menge Milch, den Käsestoff, das Butterfett und den Milchzucker zusammen zu decken, so zwar, dafs er gar nicht genöthigt gewesen wäre, das Fett des Futters an der Milchbildung zu betheiligen. Man versteht, dafs die Entscheidung der Frage, wie sie Voit stellte, stets zum Vortheil seiner vorgefafsten Ansicht ausfallen mufste; je ungünstiger die Verhältnisse waren, desto besser mufste die Rechnung passen.

In der Behandlung physiologischer Aufgaben bemerkt man nur allzuoft den Mangel jener strengen Methode, die

nicht erlaubt, Thatsachen zu Schlüssen zu gebrauchen, bevor ihre Berechtigung hierzu vollkommen festgestellt ist; so z. B. rechnet Voit den Stickstoff im Harn seiner Versuchskuh geradeauf in Eiweifs um, obwohl er weifs, dafs ein beträchtlicher Bruchtheil dieses Stickstoffs nicht dem Harnstoff, sondern der Hippursäure angehört, welche auf die gleiche Menge Stickstoff achtzehnmal mehr Kohlenstoff enthält, der dann in der Berechnung als Fett figurirt; er beruft sich hierbei auf Meifsner, welcher aus seinen Versuchen folgern zu können glaubt, dafs das stickstofffreie Spaltungsproduct der Hippursäure, von stickstofffreien Bestandtheilen der Nahrung abgeleitet werden müsse; aber die von Meifsner ermittelten Thatsachen sind einer ganz anderen Auslegung fähig, zudem wissen wir, dafs Benzoësäure und Bittermandelöl constante Oxydationsproducte der Albuminate sind.

Die Erzeugung der Benzoësäure aus den stickstofffreien Bestandtheilen des Heu's scheint mir sehr viel schwieriger zu erklären, als die der Margarinsäure aus Kohlehydraten; doch diefs sind Dinge, die mit der vorliegenden Frage in keiner Verbindung stehen.

Die Erfahrungen im Gebiete der Gährungschemie beweisen, dafs sich aus Zucker Alkohole erzeugen lassen, die wie der Aethylalkohol und Amylalkohol manche Eigenschaften mit den Fetten gemein haben, und die Meinung, dafs in organischen Processen Alkohole einer höheren Ordnung aus stickstofffreien Materien und daraus die entsprechenden Säuren entstehen könnten, kann man geradezu nicht als ungereimt ansehen; dafs aus Milchsäure Buttersäure entsteht, ist bekannt genug.

Es ist neuerdings behauptet worden, dafs man mit dem Mikroscope die Umwandlung des Plasma der Zellen der Milchdrüse in Fett sehen könne, insofern mit ihrem Zerfallen Fett in der Form von Milchkörperchen auftrete; aber Voit's Ver-

suche scheinen mir gerade in dieser Beziehung einer Umwandlung eines stickstoffhaltigen Bestandtheils der Milchdrüsenzellen in Fett nicht günstig zu sein, da er zu der Annahme genöthigt ist, dafs mindestens $^4/_5$ des Fettes der Kuhmilch von dem Futter geliefert worden sein mufste.

Das Butterfett enthält bekanntlich einige Glycerinverbindungen von flüchtigen Säuren, Buttersäure, Capryl-, Capronsäure, welche vom Zucker oder Milchsäure ganz gut abgeleitet werden können.

Die Fettbildungsfrage scheint mir durch Versuche mit Pflanzenfressern nicht entscheidbar zu sein; was wir mit Bestimmtheit wissen, ist, dafs bei diesen Thieren Albuminate und Kohlenhydrate zusammenwirken müssen, um Fett zu erzeugen; ob aber das stickstofffreie Spaltungsproduct, welches zu Fett wird, von dem Eiweifs oder den Kohlenhydraten stammt, diefs mit Bestimmtheit auszumitteln halte ich nicht leicht für möglich.

In Untersuchungen dieser Art sollte man, wie ich glaube, die Natur der Thiere in Rechnung nehmen und nicht ohne Weiteres voraussetzen, dafs die Vorgänge in einem Pflanzenfresser die gleichen sind, wie die in dem Körper eines Fleischfressers.

Eine ganze Anzahl von Beobachtungen scheinen zu beweisen, dafs in pathologischen Processen Fett aus stickstoffhaltigen Gebilden entsteht, und so halte ich es für wahrscheinlich, dafs in dem Körper von säugenden Carnivoren das Eiweifs an der Bildung von Fett und Milchzucker betheiligt ist, unter Umständen vielleicht auch in dem Körper eines Pflanzenfressers. Ein chemischer Grund gegen eine solche Ansicht besteht wenigstens nicht.

Ich habe bereits erwähnt, dafs die Cholsäure, ein Spaltungsproduct des Eiweifses, geradeauf die Elemente der Hippursäure, Margarinsäure und von einem Kohlehydrat enthält:

$$\begin{array}{ccccccc} \textit{Cholsäure} & = & \textit{Hippursäure} & + & \textit{Margarinsäure} & + & \textit{Kohlehydrat} \\ NC_{52}H_{43}O_{12} & = & NC_{18}H_{9}O_{6} & + & C_{32}H_{32}O_{4} & + & C_{2}H_{2}O_{2} \end{array}$$

und ebenso enthält ein anderes Spaltungsproduct des Eiweifses, das Glycocoll, die Elemente von Harnstoff und Zucker :

$$\begin{array}{ccccc} 2\ \textit{Glycocoll} & = & \textit{Harnstoff} & + & \textit{Zucker} \\ N_{2}C_{8}H_{10}O_{8} & = & C_{2}N_{2}H_{4}O_{2} & + & C_{6}H_{6}O_{6}. \end{array}$$

In chemischer Beziehung läfst sich hiernach die Entstehung des Milchzuckers und von einem Theil des Fettes in der Milch säugender Carnivoren aus Eiweifs rechtfertigen.

Glycocoll ist durch die Bildung von Hippursäure aus Benzoësäure im Körper der Thiere dargethan, und seine Gegenwart läfst glauben, dafs es für gewisse Zwecke im Organismus dient.

Die Thatsache, dafs beim Menschen bei vorwaltender Fleischnahrung der Fettgehalt im Körper abnimmt, ist kein Beweis gegen die Ansicht, dafs sich Fett aus Albuminaten bilden könne.

Man hat zu ihrer Erklärung angenommen, dafs durch einen Ueberschufs von Eiweifskörpern in der Nahrung die Anzahl der Blutkörperchen und durch diese die Sauerstoffaufnahme in das Blut sich vermehre, wodurch die Oxydation im Inneren insbesondere die des Fettes, verstärkt werde; allein die Sauerstoffaufnahme ist lediglich abhängig von der Schnelligkeit, mit welcher Luft und Blut in den Athmungsorganen mit einander in Berührung kommen; in den höheren Thierclassen steht sie im Verhältnifs zu der Anzahl der Herzschläge und Athemzüge in einer gegebenen Zeit, und sie ist nicht einmal abhängig von dem Sauerstoffquantum in dem eingeathmeten Luftvolum.

In zusammengeprefster Luft nimmt die Anzahl der Athemzüge ab, in verdünnter nimmt sie zu; die ausgeschiedene Kohlensäuremenge und Temperatur des Blutes bleibt sich mit geringen Schwankungen in beiden Fällen gleich. Beim Be-

steigen des Montblanc beobachtete Lortet, dafs seine Herzschläge von Chamouny aus bis zur Spitze von 80 bis auf 136, die Athemzüge bis auf 35 stiegen; die Temperatur nahm beim Steigen ab, blieb aber nach dem Ausruhen in denselben Höhen constant (36,5° C.).

Die Abnahme des im Körper angesammelten Fettes bei vorwiegendem Fleischgenufs erklärt sich leicht aus dem geringen Respirationswerthe des Fleisches, gegenüber dem des Fettes und der Kohlenhydrate.

Ein 34 Kilogrm. schwerer Hund bedarf, um auf seinem Gewichte zu bleiben, täglich einer Fütterung mit 3 Pfd. = 1500 Grm. Fleisch, und man versteht, dafs ein doppelt so schwerer Mensch, dem es so gut wie unmöglich fällt, mit sehr wenig Brod drei Pfund Fleisch täglich zu verzehren, für seinen Respirationsbedarf damit nicht auskommt. Ein arbeitender Mann verzehrt nämlich im Zustand normaler Ernährung nach Voit täglich 137 Grm. Albuminate = 549 Grm. Fleisch, ferner 117 Grm. Fett und 352 Grm. Kohlehydrat. Zieht man mithin von 1500 Grm. Fleisch obige 549 Grm. Fleisch ab, so bleiben zum Ersatz des Fettes und Stärkmehls 951 Grm. Fleisch, welche kaum hinreichen, um das Stärkmehl zu decken (97,2 Th. Stärkmehl = 309,7 Th. Fleisch); nimmt man nun an, der Mann habe im Ganzen 1500 Grm. Fleisch verzehrt, so ist es klar, dafs sein Körper die fehlenden 117 Grm. Fett zuschiefsen mufs. Hieraus erklärt sich genügend die Abmagerung.

An allen Vorgängen im thierischen Körper, an der Verdauung, Blutbildung, dem Athmungsprocefs und dem Stoffwechsel nehmen die unorganischen Bestandtheile oder die Salze, welche constante Bestandtheile des Blutes, der Muskeln, Gewebe, überhaupt der Organe, und in letzter Form der Nahrung ausmachen, einen sehr wesentlichen, in vielen Fällen einen bestimmenden Antheil; erst durch ihre Mitwirkung

empfangen die Nährstoffe in den Speisen des Menschen und im Futter der Thiere die Fähigkeit, zur Unterhaltung der organischen Processe zu dienen, und sie sollten demnach stets bei der Erklärung derselben mit in Rechnung gezogen werden.

Bei dem Umfang, den diese Abhandlungen bereits genommen haben, würde aber ein näheres Eingehen auf die chemischen Beziehungen der Salze zu den organischen Processen weitaus das mir gesteckte Ziel überschreiten, und ich mufs mir darum vorbehalten, bei einer späteren Gelegenheit darauf zurückzukommen.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Kasan.

I. Ueber die Abhängigkeit der verschiedenen Vertretbarkeit des Radicalwasserstoffs in den isomeren Buttersäuren;

von Prof. Dr. *W. Markownikoff.*

a) Ueber die Oxyisobuttersäure.

Vor einiger Zeit habe ich in einer vorläufigen Mittheilung über die Oxyisobuttersäure *) und später in einer Abhandlung über die Acetonsäure **) nachzuweisen gesucht, dafs die beiden genannten Säuren mit der Dimethoxalsäure identisch sind. Weitere Untersuchungen der Oxyisobuttersäure

*) Zeitschrift für Chemie 1866, 502.

**) Diese Annalen CXLVI, 339.

zeigen, dafs sie auch mit der Butylolactinsäure von Würtz identisch ist. Diese Identität der vier Säuren verschiedenen Ursprungs steht auch in vollständigem Einklange mit den jetzt herrschenden theoretischen Ansichten. Ich will nun meine Untersuchungen in dieser Richtung etwas ausführlicher beschreiben. Bevor ich jedoch zu diesem Gegenstande übergehe, mufs ich einige Worte über die Bromisobuttersäure, eine Substanz, welche mir zu der Darstellung der Oxysäure diente, sagen.

Bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100° bemerkt man keine Reaction zwischen Brom und Isobuttersäure. Erhitzt man aber beide Substanzen in einem zugeschmolzenen Rohre bis 140°, so tritt sogleich die Einwirkung ein. Nach 7 bis 8stündigem Erhitzen einer Mischung beider Substanzen nach äquivalenten Mengen wurde das Rohr abgekühlt, geöffnet, um den Bromwasserstoff entweichen zu lassen, und wieder so lange erhitzt, bis der Inhalt des Rohres nur noch schwach durch Brom gefärbt war. Nach beendigter Reaction erstarrte bisweilen der Inhalt des Rohres nach dem Entweichen des Bromwasserstoffs, beim Abkühlen, zu einer Menge platter Krystalle, die von einer Flüssigkeit durchtränkt sind. Man giefst jetzt das Ganze in ein Kölbchen und erhitzt dasselbe in einem Wasserbade, während man trockene Kohlensäure durch die Flüssigkeit strömen läfst. Man erhält auf diese Weise eine schwach gefärbte gelbe Flüssigkeit, welche beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Um die Säure rein zu erhalten, mufs man die zerriebenen Krystalle einige Zeit über Aetzkalk stehen lassen und nachher zwischen Fliefspapier abpressen.

0,1920 Grm. der Substanz gaben 0,2195 AgBr = 48,64 pC. Br. — $C_4H_7BrO_2$ enthält 47,90 pC. Br.

Die folgenden Analysen sind mit einer Säure von anderer Bereitung ausgeführt.

I. 0,2115 Grm. gaben 0,2165 CO_2 und 0,0770 H_2O.
II. 0,2245 Grm. gaben 0,2347 CO_2 und 0,0820 H_2O.
III. 0,31125 Grm. gaben 0,3520 AgBr.

Diefs entspricht in Procenten :

	gefunden			berechnet	
	I.	II.	III.		
C	27,91	28,59	—	C_4	28,74
H	4,04	4,05	—	H_7	4,19
Br	—	—	48,12	Br	47,90
				O_2	19,16.

Die angeführten Zahlen zeigen, dafs die analysirte Säure nicht vollständig rein war. Sie enthält etwas mehr Brom und etwas weniger Kohlenstoff und Wasserstoff, was die Anwesenheit von bromreicheren Substanzen anzeigt. Man beobachtete wirklich beim Schmelzen dieser Säure, dafs sie eine kleine Menge eines krystallinischen Körpers enthielt, welcher nur bei weit höherer Temperatur schmilzt.

Bromisobuttersäure ist eine weifse krystallinische Substanz, die bei etwa 45° schmilzt und wieder bei 37° erstarrt. Ihr Geruch erinnert etwas an Brom im verdünnten Zustande. Sie ist nicht ohne Zersetzung destillirbar und löst sich leicht in Alkohol und Aether. Mit Wasser gemischt verwandelt sie sich in eine ölartige Flüssigkeit, welche bei gewöhnlicher Temperatur nur in grofser Quantität Wasser löslich ist, beim Erhitzen aber sich mit demselben nach allen Proportionen mischt. Die wässerige Säure sowie auch die alkoholische Lösung erstarrt über Schwefelsäure im Vacuum zu einer weifsen strahlig-krystallinischen Masse.

Durch diese äufseren Eigenschaften unterscheidet sich diese Säure bedeutend von der mit ihr isomeren Brombuttersäure, welche letztere von allen Forschern als Flüssigkeit beschrieben wurde. In ihrem chemischen Verhalten zeigen aber beide Säuren eine grofse Analogie.

Wird die Bromisobuttersäure mit Barytwasser neutralisirt

einige Zeit gekocht, so reagirt die Flüssigkeit wieder sauer. Man mufs so viel Barythydrat zusetzen, dafs die Lösung nach halbstündigem Kochen noch stark alkalisch reagirt. Nachdem der ganze Baryumgehalt durch Schwefelsäure niedergeschlagen ist, zieht man die abfiltrirte Flüssigkeit mit Aether aus. Aus dem gesammten Aetherauszug wird der Aether im Wasserbade abdestillirt, und man erhält so eine concentrirte wässerige Lösung der neuen Säure, welche nach einigen Tagen über Schwefelsäure im Vacuum sich in eine trockene Krystallmasse verwandelt. Das Trockenwerden verzögert sich bisweilen, besonders dann, wenn die für die Reaction genommene Bromisobuttersäure nicht hinlänglich rein war. In diesem letzteren Falle ist die Oxysäure von gelblicher Farbe und mit ölartigen Substanzen vermischt, von welchen sie durch Abpressen zwischen Fliefspapier befreit werden mufs; hat man es aber mit reiner Bromisobuttersäure zu thun, so wird die Oxysäure rein genug, um zur Verbrennung gebraucht zu werden. Die vollständig reine Säure gewinnt man durch Sublimiren trockener Säure; was am Besten in einem Becherglase und einem kleinen Sandbade geschieht, welches nicht über 80° erhitzt werden darf. Als Deckel für das Gefäfs dient ein gut passendes Uhrglas, worin etwas Wasser gegossen wird.

Für die zwei folgenden Analysen wurde die unsublimirte Säure von verschiedener Bereitung gebraucht.

I. 0,1365 Grm. der Säure gaben 0,2275 CO_2 und 0,0965 H_2O.

II. 0,1510 Grm. der Säure gaben 0,2540 CO_2 und 0,1100 H_2O.

	Gefunden			
	I.	II.	Berechnet	
C	45,45	45,89	C_4	46,15
H	7,83	8,07	H_8	7,68
			O_3	46,15.

Eine Verbrennung der sublimirten Säure hat 45,65 pC. Kohlenstoff und 7,95 pC. Wasserstoff gegeben.

Die Oxyisobuttersäure ist ein weifser krystallinischer Körper von eigenthümlichem Geruch, der etwas an Kräuterkäse erinnert. Sie ist sehr leicht in Wasser löslich und krystallisirt aus dieser Lösung über Schwefelsäure in prismatischen Krystallen, welche aus einer ätherischen Lösung sich in sternförmig gruppirten Nadeln ordnen. Diese letztere Eigenschaft ist sehr characteristisch für die Oxyisobuttersäure, da ganz kleine Quantitäten derselben sich aus Aether immer krystallinisch ausscheiden. Bei raschem und starkem Erhitzen schmilzt sie, ohne zu sublimiren, und zieht sich nur an den Gefäfswänden in die Höhe. Wird sie aber vorsichtig schwach erhitzt, so sublimirt sie schon bei etwa 50° in feinen, etwas biegsamen, zolllangen Nadeln. Die Säure verflüchtigt sich sogar, wenn auch langsam, bei gewöhnlicher Temperatur im luftverdünnten Raume. Die sublimirte Säure schmilzt bei 79° und erstarrt wieder bei 76°; sie zieht Feuchtigkeit an und zerfliefst sogar in mit Wasserdampf stark beladener Atmosphäre. Diese Eigenschaft hat einen bedeutenden Einflufs auf das Verhalten der Säure zur Wärme, indem eine nicht frisch sublimirte Säure gewöhnlich einen niedrigeren Schmelzpunkt, als eine frisch sublimirte hat; sehr feuchte Säure kann nicht sublimiren.

Alle von mir untersuchten Salze der Oxyisobuttersäure, mit Ausnahme des Zinksalzes, characterisiren sich durch mehr oder weniger leichte Löslichkeit in Wasser und Krystallisationsfähigkeit.

Das Ammoniumsalz ist sehr leicht in Wasser löslich. Nach dem Abdampfen bis zur Syrupconsistenz erstarrt die Lösung beim Abkühlen zu einer blätterig-krystallinischen Masse.

Das Calciumsalz wurde durch Neutralisiren der Säure mit Calciumcarbonat dargestellt. Aus concentrirten wässerigen Lösungen krystallisirt es in characteristischen kugelförmigen Aggregaten, die aus feinen seideglänzenden Nadeln

bestehen. Alkohol bringt in einer concentrirten wässerigen Lösung einen gelatinösen Niederschlag hervor, welcher beim Erhitzen sich wieder löst; beim Abkühlen aber verwandelt sich die ganze Flüssigkeit zu einem Magma von feinen glänzenden Nadeln.

Oxyisobuttersaures Baryumoxyd wurde wie das vorige Salz dargestellt. Es ist noch leichter in Wasser und beim Erhitzen in Alkohol löslich. Es krystallisirt besser aus einer schwachen alkoholischen Lösung in Prismen.

Das Zinksalz characterisirt am Besten diese Säure. Es ist sehr schwer in kaltem, sowie in kochendem Wasser löslich. Es scheidet sich beim Eindampfen in mikroscopischen sechsseitigen Blättchen aus; beim freiwilligen Verdunsten bilden sich bisweilen gut ausgebildete vierseitige Tafeln. Das Salz enthält zwei Molecule Krystallwasser, welche es bei 100° verliert.

Das sehr leicht in Wasser lösliche *Bleisalz* bildet bei dem Eintrocknen seiner Lösung mikroscopische drei-, vier- und sechsseitige Tafeln.

Oxyisobuttersaures Silberoxyd wurde durch doppelte Zersetzung von salpetersaurem Silberoxyd mit oxyisobuttersaurem Ammoniumoxyd, sowie auch durch Sättigen der freien Säure und durch Kochen von Bromisobuttersäure mit Silberoxyd dargestellt. Im ersteren Falle scheidet sich das Salz nach einiger Zeit als krystallinischer Niederschlag aus. Es ist leicht in heifsem Wasser löslich und krystallisirt aus der kochenden Lösung, wenn die Säure ganz rein ist, in glänzenden Schüppchen; Verunreinigungen bewirken eine körnig-krystallinische Ausscheidung des Salzes. Bei langsamer Krystallisation bilden sich grofse platte Prismen. Die Krystalle verändern sich sehr wenig am Lichte; sie werden aber braun, wenn man sie bei 100° trocknet. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich das Salz in 14 Th. Wasser.

0,2045 Grm. Silbersalz gaben 0,1045 Grm. Silber, was 51,14 pC. Ag entspricht; berechnet für $C_4H_7O_3Ag$: 51,13 pC. Ag.

Aufser der Acetonsäure, der Dimethoxalsäure und der Oxyisobuttersäure, welche alle drei nach meinen Untersuchungen als identisch betrachtet werden können, existiren noch vier Säuren von derselben Zusammensetzung wie die Oxyisobuttersäure, aber alle von verschiedener Abkunft, nämlich : die Butylolactinsäure, die Oxybuttersäure, die α Oxybuttersäure und die β Oxybuttersäure.

Schon früher wurde von einigen Chemikern die Meinung ausgesprochen, dafs die Butylolactinsäure mit der Acetonsäure identisch sei. Die freie Butylolactinsäure *), wie sie von Wurtz beschrieben wurde, war wahrscheinlich nicht vollständig rein; vergleicht man aber die Beschreibung der Zink-, Kalk- und Barytsalze mit den entsprechenden Salzen der Oxyisobuttersäure, so überzeugt man sich leicht, dafs beide Säuren wirklich identisch sind. Es bleiben also nur drei Säuren, die, wie unten gezeigt werden wird, mit der Oxyisobuttersäure isomer sind.

Was die Entstehung der Butylomilchsäure bei der Oxydation des Amylglycols anbetrifft, so können wir uns diese Reaction auf diese Weise vorstellen :

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}\overset{c}{C}H\overset{b}{C}H(OH)\overset{a}{C}H_2OH + 5\,O = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}C(OH)COOH + CO_2 + 2\,H_2O.$$

Bei dieser Oxydation werden nicht nur die Wasserstoffatome des letzten Kohlenstoffatoms (a) angegriffen, sondern auch das Wasserstoffatom des nachbarschaftlichen Kohlenstoffs (b), welches sich noch mehr als das vorige unter dem Einflusse des Sauerstoffs befindet; es tritt dabei eine Spaltung zwischen beiden Kohlenstoffatomen ein, wie wir das in vielen anderen analogen Fällen sehen, und das letzte Wasserstoffatom des dritten Kohlenstoffs (c) wird durch Hydroxyl ersetzt

*) Diese Annalen CVII, 197.

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CHCH(OH)CH_2OH + O = H_2O + \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CHCOCH_2OH.$$

Amylglycol — intermediäres Product.

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CHCOCH_2OH + 4\,O = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}C(OH)COOH + CO_2 + H_2O.$$

Oxyisobuttersäure.

Es entsteht vielleicht dabei, als Product der unvollständigen Oxydation der Gruppe CH_2OH, noch etwas Ameisensäure.

Um über die Identität der drei Säuren noch sicherer zu sein, oxydirte ich die Oxyisobuttersäure mit doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Die Reaction verläuft bei gewisser Vorsicht ganz regelmäfsig und es entstehen dabei Kohlensäure, Aceton und Essigsäure. Wenn wir uns erinnern, dafs die Dimethoxalsäure nach Frankland und die Acetonsäure nach Städeler beim Schmelzen mit Aetzkali Aceton geben, und dafs Chapman bei der Oxydation der Dimethoxalsäure auch Aceton erhalten hat, so kommen wir mit noch gröfserer Sicherheit zu dem Schlusse über die ausgesprochene Identität.

b) Untersuchung über die verschiedenen Oxybuttersäuren.

Es ist schon vor langer Zeit von verschiedenen Forschern gezeigt worden, dafs die Brombuttersäure, mit Silberoxyd gekocht, eine entsprechende Oxysäure giebt; aber man hat bis jetzt keine Wichtigkeit darauf gelegt, welches Wasserstoffatom von den drei hydrogenisirten Kohlenstoffatomen durch Hydroxyl resp. durch Brom bei dieser Reaction substituirt wird. Die normale Buttersäure kann drei isomere Oxysäuren liefern :

	1. $CH_3CH_2CH(OH)COOH$
$CH_3CH_2CH_2COOH$	2. $CH_3CH(OH)CH_2COOH$
Buttersäure	3. $CH_2(OH)CH_2CH_2COOH$
	Oxybuttersäuren.

Für die Theorie der gegenseitigen Einflüsse der Atome ist es von grofser Wichtigkeit, zu wissen, welcher Wasserstoff der Buttersäure bei gewissen Umständen durch Brom substituirt wird. Wir haben nur einen analogen Fall in der Brompropionsäure, wo wir mit Bestimmtheit sagen können, dafs Brom das Wasserstoffatom des mit Carboxyl unmittelbar verbundenen Kohlenstoffs substituirt. Ob die Reaction mit der Buttersäure in ähnlicher Weise wie mit der Propionsäure vor sich geht, ist eine offene Frage, welche durch das Vergleichen der Eigenschaften der verschiedenen Oxybuttersäuren oder durch die Untersuchung der Umwandlungen der aus Brombuttersäure entstehenden Oxybuttersäure zu entscheiden ist. Ich habe Anfangs den ersten Weg eingeschlagen und bin bis jetzt zu Resultaten gelangt, die, obgleich sie die Frage nicht vollständig lösen, doch die von mir ausgesprochene Meinung *), dafs Brom in der Buttersäure denjenigen Wasserstoff substituirt, welcher in dem Molecule sich mehr unter dem Einflusse des Sauerstoffs befindet, noch wahrscheinlicher machen.

Wie ich schon gesagt habe, wollte ich zuerst durch Vergleichen der Eigenschaften der drei theoretisch möglichen isomeren Oxybuttersäuren die Frage entscheiden : welche Formel der jetzt bekannten Oxybuttersäure zukommt.

Alle Umwandlungen und chemischen Beziehungen scheinen dafür zu sprechen, dafs das Chlorhydrin des Propylenglycols folgende Structurformel hat : $\begin{matrix} CH_2Cl \\ CHOH \\ CH_3 \end{matrix}$. Substituirt man in einem solchen Chlorhydrin das Chlor durch das Carboxyl (COOH), so bekommt man die Formel der zweiten isomeren Oxybuttersäure $CH_3CH(OH)CH_2COOH$.

---

*) Diese Annalen CXLVI, 348.

Durch einen besonderen Versuch habe ich mich davon überzeugt, dafs dem von mir benutzten, aus Propylen und unterchloriger Säure dargestellten Chlorhydrin die Formel
CH_2Cl
$CHOH$ wirklich zukommt *).
CH_3

Zur Darstellung der Oxybuttersäure wurde das Chlorhydrin mit der entsprechenden Quantität Cyankalium und etwas Alkohol in zugeschmolzenen Röhren vier Tage hindurch im Wasserbade erhitzt. Die dabei entstehende dunkelbraune Masse wurde mit Alkohol ausgezogen, der Auszug mit Wasser verdünnt und mit einer nach und nach zugesetzten Aetzkalilösung so lange gekocht, bis kein Ammoniakgeruch sich mehr entwickelte. Wird jetzt diese Flüssigkeit bis zur Trockne abgedampft, wieder in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether mehrmals geschüttelt, so bekommt man die neue Säure in den ätherischen Auszügen. Nach dem Abdestilliren des Aethers wird die wässerige Lösung bis zum vollständigen Verschwinden des Ameisensäuregeruches abgedampft. Man hat nun einen bräunlichen Syrup, welcher auch etwas Schwefelsäure enthält. Um die Säure zu entfärben und von der Schwefelsäure zu befreien, habe ich sie mit Bleicarbonat neutralisirt und das so entstandene Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Man braucht nur die gelbliche wässerige Lösung der Säure mit Thierkohle zu kochen, um sie farblos zu erhalten. Aus dieser Lösung bekommt man die Säure unter der Glocke einer Luftpumpe als dicke syrupartige Flüssigkeit.

Da die Zinksalze für die Oxybuttersäure aus Monobrombuttersäure und für die Oxyisobuttersäure sehr characteristisch sind, so habe ich die neue Säure durch Sättigung mit Zinkcarbonat in Zinksalz verwandelt. Das letztere erschien mit

*) Vergl. unten die Oxydation des Propylenchlorhydrins.

ganz anderen Eigenschaften. Während die Zinksalze der zwei erstgenannten Säuren sich durch ihre Schwerlöslichkeit auszeichnen, ist das Zinksalz der neuen Säure sehr leicht in Wasser löslich. Es verwandelt sich zuerst in eine dicke durchsichtige Masse, welche nach dem Austrocknen eine kaum bemerkbare krystallinische Structur zeigt.

Das Silbersalz wurde durch Kochen einer wässerigen Lösung der Säure mit frisch gefälltem Silberoxyd bereitet. Die dazu nöthige Säure wurde aus ihrem Zinksalze durch Zersetzen mittelst Schwefelwasserstoff erhalten. Das bei freiwilligem Abdampfen über Schwefelsäure ausgeschiedene Silbersalz ergab einen der Formel $C_3H_6(OH)COOAg$ ziemlich gut entsprechenden Silbergehalt.

I. 0,2035 Grm. des Salzes gaben 0,1055 Ag.

II. 0,2505 Grm. des Salzes gaben 0,1290 Ag.

Gefunden		
I.	II.	Berechnet
51,81	51,60	51,13.

Das Bleisalz ist auch sehr leicht in Wasser löslich und unkrystallisirbar.

Die Unfähigkeit der Säure zu krystallisiren und die Leichtlöslichkeit ihres Zinksalzes unterscheiden sie sehr scharf von den zwei anderen isomeren Säuren: der Oxybuttersäure und der Oxyisobuttersäure. Nach der Entstehung der Säure aus dem Propylenchlorhydrin kann man ihr folgende Formel geben:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ CHOH \\ CH_3 \end{matrix} + KCy = \begin{matrix} CH_2Cy \\ CHOH \\ CH_3 \end{matrix} + KCl;$$

Propylenchlorhydrin — Propylencyanhydrin.

$$\begin{matrix} CH_2Cy \\ CHOH \\ CH_3 \end{matrix} + 2\,H_2O = CH_3CH(OH)CH_2COOH + NH_3$$

neue Säure.

Als ich über die von mir erhaltenen Resultate über die Eigenschaften der neuen Säure kürzlich in der Zeitschrift f. Chemie berichtete, wo ich meine Säure, um sie von der Oxybuttersäure zu unterscheiden, als α Oxybuttersäure bezeichnete, erschien in dem nächsten Hefte derselben Zeitschrift die vorläufige Mittheilung von Wislicenus über eine Säure, welche er durch Reduction mit Natriumamalgam aus Acetoessigsäure erhalten hatte. Die Eigenschaften meiner Säure, sowie auch die der von mir damals untersuchten Salze derselben stimmen vollständig mit den Angaben von Wislicenus überein und man mufs beide Säuren als identisch betrachten. Zu Gunsten dessen spricht auch das Entstehen der Säure von Wislicenus aus Acetoessigsäure :

$$\underset{\text{Acetoessigsäure}}{CH_3COCH_2COOH} + H_2 = \underset{\text{Oxybuttersäure.}}{CH_3CH(OH)CH_2COOH}$$

Da Wislicenus damals die Absicht ausgesprochen hatte, seine vollständigen Untersuchungen über diese Säure zu veröffentlichen, was auch bald nachher geschah, so habe ich meine Untersuchung der Säure eingehalten. Die Angaben von Wislicenus lassen keinen Zweifel an der Isomerie der Säure mit Oxybuttersäure mehr übrig, und ich finde sogar, dafs der von ihm vorgeschlagene Name *β Oxybuttersäure* mehr passend ist, während ich die Benennung *α Oxybuttersäure* für die aus Bromobuttersäure dargestellte Säure anwende, vorausgesetzt, dafs sie Hydroxyl mit dem ersten, dem Carboxyl näher stehenden hydrogenisirten Kohlenstoff verbunden enthält. Die Darstellung der β Oxybuttersäure aus Chlorhydrin ist sehr mühsam und giebt nur geringe Ausbeute; eben so fruchtlos habe ich statt des Chlorhydrins Brom- und Jodhydrin angewandt.

Aus der Isomerie der α Oxybuttersäure mit der β Oxybuttersäure folgt, dafs für die erstere nur zwei mögliche Structurformeln übrig bleiben. Vom Standpunkte der Theorie

der gegenseitigen Einflüsse der Atome aus wäre es interessant zu erfahren, unter welchen Bedingungen ein Haloïd in der Buttersäure verschiedene Wasserstoffe substituiren würde.

Es ist bekannt, dafs die Gegenwart des Jods bisweilen die Richtung, in welcher das Chlor allein substituirend wirkt, verändert, und in den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} tritt Chlor bei Gegenwart von Jod an die Stelle des Wasserstoffs des mehr hydrogenisirten Kohlenstoffatoms ein. Ich habe in dieser Richtung das Verhalten der Buttersäure untersucht. Wenn die Substitution in dem Methyl eingetreten wäre, so könnte man durch die Ueberführung dieser Chlorbuttersäure in die Oxysäure eine Oxybuttersäure, $CH_2(OH)CH_2CH_2COOH$, erhalten. Die Vergleichung der Eigenschaften dieser Säure mit denen der α und β Oxybuttersäure könnte zur Beantwortung meiner Frage dienen. Die von mir erhaltenen Resultate habe ich schon veröffentlicht *). Für die dabei entstehende krystallinische Säure entspricht der Kohlenstoff- und Chlorgehalt der Formel $C_4H_7ClO_2$; da aber die Ausbeute an Säure bei dieser Reaction sehr gering war, so habe ich mich aus Mangel an Material zu dem Buttersäurechlorid gewandt, wo ein viel günstigeres Resultat zu erwarten war.

In kochendes Buttersäurechlorid, wozu etwas Jod gesetzt war, leitete ich fünf bis sechs Stunden hindurch trockenes Chlorgas ein und destillirte nachher die Flüssigkeit bis 115° ab. Dieses Destillat wurde wieder der Einwirkung von Chlor unterworfen und abermals der flüchtigere Theil abdestillirt. Diese Operation wurde so lange wiederholt, bis das, was bis 115° überdestillirte, nur einen kleinen Theil des zu der Reaction genommenen Butyrylchlorids ausmachte.

Bei der Destillation der gesammten gechlorten Producte wurde ein bis zu 150° siedender Theil abgesondert, und

*) Zeitschrift für Chemie 1868.

nach mehrmaliger fractionirter Destillation und Entfärbung durch Quecksilber war die Hauptmenge bei 127 bis 135° übergegangen. Daraus erhält man das *Chlorbutyrylchlorid* mit dem Kochpunkt 129 bis 132°. Es ist eine farblose Flüssigkeit mit einem Geruche, welcher etwas an Phosphorchlorür erinnert. Sein spec. Gew. bei 17° ist 1,257. Mit Wasser zersetzt es sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, aber schnell beim Erhitzen. Mit Alkohol zersetzt sich Chlorbutyrylchlorid augenblicklich und es entsteht chlorbuttersaurer Aethyläther.

Chlorbuttersäure wurde durch Zersetzung des Chlorbutyrylchlorids durch Erhitzen mit Wasser erhalten. Beim Abkühlen schied sich aus der Lösung eine schwere Oelschicht aus, welche nach nochmaliger Lösung in heifsem Wasser abgeschieden und einige Tage lang im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurde. Sie zeigte keine Spur von Krystallisation. Sie ist eine dicke Flüssigkeit, welche schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser, auch in Alkohol löslich ist. Durch ihre Unfähigkeit, zu krystallisiren, unterscheidet sich diese Chlorbuttersäure von der erwähnten krystallinischen, direct aus Buttersäure erhaltenen Chlorbuttersäure. Ob neben dieser letzteren auch die flüssige Chlorbuttersäure entsteht, habe ich noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen.

Chlorbuttersaurer Aethyläther. — Bei vorsichtigem Zusatze von gechlortem Butyrylchlorid zu, in kleinem Ueberschufs im Verhältnifs zur moleculären Quantität genommenem absolutem Alhohol entwickeln sich sogleich Ströme von Chlorwasserstoff und die Flüssigkeit mufs dann abgekühlt werden. Nachdem die ganze Quantität des Chlorbutyrylchlorids zugesetzt worden, läfst man die Mischung in einem gut verschlossenen Gefäfse einige Zeit stehen, wascht den gebildeten Aether mit Wasser und trocknet ihn dann mit Chlorcalcium. Nach wiederholter fractionirter Destillation wird ein Theil

bei 156 bis 160° gesammelt, welcher die Zusammensetzung des chlorbuttersauren Aethyläthers zeigt. Er ist schwerer als Wasser und hat bei 17°,5 1,063 spec. Gew. Er hat einen angenehmen fruchtartigen Geruch und ist unlöslich in Wasser. Mit concentrirter Barytlösung geschüttelt zersetzt er sich in Alkohol und ein Barytsalz, welches sich beim Kochen mit Wasser in Oxybuttersäure und Baryumchlorid spaltet.

Um die entsprechende Oxysäure darzustellen habe ich gechlortes Butyrylchlorid gewöhnlich zuerst in chlorbuttersauren Aether oder in Chlorbuttersäure umgewandelt. In beiden Fällen wurde die Ueberführung in Oxysäure durch Kochen mit Barytwasser vorgenommen, welches so lange hinzugesetzt wurde bis die Flüssigkeit nach halbstündigem Kochen noch alkalisch reagirte. Das weitere Verfahren war dasselbe, wie es oben bei der Darstellung der Oxyisobuttersäure beschrieben worden ist. Die ersten Aetherauszüge nach dem Abdestilliren des Aethers fangen nur nach längerem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum an zu krystallisiren. Sie enthalten noch eine flüssige, nicht näher untersuchte Säure (Crotonsäure ?). Obgleich man aus den letzten ätherischen Auszügen eine ziemlich reine Oxysäure erhalten kann, wird doch niemals ein grofser Verlust der Säure beim Abpressen umgangen, da die unreine Säure sehr zerfliefslich ist. Sie wurde deshalb nach dem Abdestilliren des Aethers direct mit kohlensaurem Zinkoxyd gekocht. Aus einer heifs gesättigten Lösung krystallisirt das Zinksalz sehr characteristisch, und es genügt, es nochmals umzukrystallisiren, um das vollkommen reine Salz zu haben. Durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der wässerigen Lösung der Säure im Wasserbade und im Vacuum erhält man eine vollkommen weifse Säure, die man aus einer ätherischen Lösung krystallisiren lassen kann.

Da ich einigen Unterschied zwischen den Eigenschaften meiner Säure und denen der α Oxybuttersäure, wie die letztere von verschiedenen Chemikern beschrieben worden ist, bemerkt habe, so bin ich gezwungen gewesen, diese letztere Säure darzustellen, um sie mit der von mir dargestellten genau zu vergleichen. Es war diefs noch deshalb nothwendig, weil die bis jetzt existirenden Beschreibungen dieser Säure sehr oberflächlich und theilweise sich widersprechend sind.

Die Brombuttersäure wurde nach Friedel's Methode dargestellt. Ich bemerkte dabei, dafs bei 130° — der Temperatur, welche nicht zu überschreiten vorgeschrieben ist, um ein reines Product zu erhalten — Brom keine Wirkung auf die Buttersäure ausübt. Bei 135° ist die Wirkung sehr schwach und nur bei 145° wird die Reaction in einigen Stunden vollendet. Im Widerspruch mit einigen Angaben habe ich beobachtet, dafs die Brombuttersäure nicht ohne Zersetzung destillirbar ist, wie das auch schon Schneider bemerkt hat. Bis ungefähr 200° geht hauptsächlich die Buttersäure über, mit welcher die Brombuttersäure nur mechanisch übergerissen wird. Die unreine Bromsäure wurde in Aethyläther umgewandelt. Ein Theil davon mit dem Siedepunkt 173 bis 178° wurde durch Kochen mit Barytwasser in das Barytsalz der Oxybuttersäure übergeführt. Die vergleichenden Untersuchungen der beiden Säuren im freien Zustande, sowie auch ihrer verschiedenen Salze, zeigten, dafs die Oxysäuren aus der Brombuttersäure und aus dem gechlorten Butyrylchlorid identisch sind. Ich kann noch zusetzen, dafs ich mich durch einen Versuch überzeugt habe, dafs eben dieselbe Oxybuttersäure erhalten wird, wenn man sie aus dem Producte der Einwirkung des Broms auf das Butyrylchlorid darstellt.

α Oxybuttersäure in reinem Zustande ist eine weifse krystallinische Substanz, welche an feuchter Luft zerfliefst. Aus einer wässerigen Lösung krystallisirt sie über Schwefelsäure in sternförmig gruppirten feinen Nadeln, aus wässerig-ätherischer Lösung in kleinen flachen Prismen. Die Säure sublimirt schon unter 100° und setzt sich an den kalten Wänden des Gefäfses in Tropfen an, welche nach und nach krystallinisch erstarren. Die durch Abpressen gereinigte Säure schmilzt bei 43 bis 44° und bleibt einige Zeit nach dem Abkühlen noch flüssig. Sie beginnt bei 225° unter Zersetzung zu sieden. Das Thermometer steigt fortwährend bis 260°, wobei in dem Destillationsgefäfs eine etwas braun gefärbte dicke Flüssigkeit bleibt, die in Wasser unlöslich ist. Die bei der Destillation übergegangene farblose Flüssigkeit krystallisirt sogar beim Abkühlen bis 0° nicht und ist nur theilweise in Wasser löslich. Durch Kochen derselben mit kohlensaurem Zinkoxyd wird sie aber in oxybuttersaures Zink übergeführt.

α Oxybuttersaures Calciumoxyd, $2(C_4H_7O_3) . Ca + 6 H_2O$, ist leicht in Wasser, besonders in heifsem, löslich. Beim freiwilligen Verdampfen der Lösung krystallisirt es in warzenförmigen Massen von undeutlich krystallinischer Structur, aus weingeistiger Lösung in warzenförmigen Aggregaten, die aus feinen seideglänzenden Nadeln bestehen. Das Salz verliert sein Krystallwasser bei 100°.

0,8900 Grm. an der Luft getrockneten Salzes verloren im Wasserbade 0,2615, was 29,3 pC. entspricht. Berechnet für $6 H_2O$ = 30,50 pC.

Oxybuttersaures Zinkoxyd krystallisirt aus heifser wässeriger Lösung in characteristischen warzenförmigen Aggregaten, die beim Zerreiben unter dem Mikroscope als Bündel erscheinen, welche aus feinen vierseitigen Prismen bestehen. Eben solche Bündel gruppiren sich bisweilen kreuzförmig.

Bei langsamer Krystallisation aus gesättigten Lösungen scheiden sich kleine nadelförmige Krystalle aus. Das krystallisirte Salz löst sich langsam in Wasser. Das bei 130° getrocknete Salz enthält kein Krystallwasser mehr.

Drei Bestimmungen des Krystallwassers gaben 11,78, 11,81, 12,08 pC. Wasser. Berechnet für die Formel $2(C_4H_7O_3) . Zn + 2 H_2O$ = 11,72 pC.

0,6955 Grm. des getrockneten Salzes enthielten 0,2108 ZnO; dieß entspricht 24,31 pC. Zn. Berechnet 23,98 pC.

Oxybuttersaures Bleioxyd ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt schwer; es erinnert unter dem Mikroscope an das Zinksalz.

Oxybuttersaures Silberoxyd. — Dieses Salz ist ziemlich leicht in Wasser löslich und krystallisirt daraus in Drusen, welche aus vierseitigen flachen Prismen bestehen. Das getrocknete Salz wird nicht vom Lichte verändert.

0,392 Grm. des Salzes gaben 0,2660 AgCl; 0,6410 Grm. des Salzes gaben 0,4340 AgCl. Diesen Bestimmungen entsprechen 51,12 und 50,95 pC. Ag; oxybuttersaures Silberoxyd enthält 51,13 pC. Ag.

Fassen wir kürzlich Alles zusammen, was von den oben beschriebenen Untersuchungen gesagt wurde, so kommen wir zu den folgenden Resultaten. Die vier unter verschiedenen Namen und von verschiedener Abstammung bekannten Säuren: Butylomilchsäure, Acetonsäure, Dimethoxalsäure und Oxyisobuttersäure sind identisch, und ich will die von mir zuerst gebrauchte Benennung Oxyisobuttersäure für sie beibehalten, da sie mehr der jetzigen rationellen Nomenclatur entspricht, alle für diese Säure bekannten Entstehungsmethoden erklärt und auf mehr vielseitige chemische Beziehungen hinweist.

Die beiden Oxybuttersäuren, die aus der Acetoessigsäure und dem Propylenchlorhydrin entstehen, sind identisch. Ihre Structurformel ist $CH_3CH(OH)CH_2COOH$, und ich nehme für

sie den von **Wislicenus** vorgeschlagenen Namen β Oxybuttersäure an.

Das in dem Butyrylchlorid bei Gegenwart von Jod durch Chlor ersetzte Wasserstoffatom ist eben dasselbe, welches in der Buttersäure gegen Brom umgetauscht wird, und die aus Chlorbutyrylchlorid entstehende Oxybuttersäure ist aller Wahrscheinlichkeit nach α Oxybuttersäure $CH_3CH_2CH(OH)COOH$.

Ich beabsichtige, meine Untersuchungen darüber weiter zu verfolgen und besonders einige Umwandlungsproducte der Oxysäuren zu studiren. Bei der Oxydation z. B. der α Oxybuttersäure könnte man eine Ketonsäure der folgenden Gleichung gemäfs erwarten :

$$\begin{matrix} COOH \\ CH(OH) \\ CH_2 \\ CH_3 \end{matrix} + O = CO\begin{cases} COOH \\ C_2H_5 \end{cases} + H_2O,$$

α Oxybuttersäure　　　Ketonsäure

und wenn diese Ketonsäure keine stabile Verbindung wäre, was auch zu erwarten ist, so könnte eine gewisse Regelmäfsigkeit in der Spaltung dieser Gruppe der Säuren existiren. Seitdem **Kolbe** die Oxydationsproducte der secundären Pseudoalkohole scharfsinnig vorausgesagt hat, ist die Oxydation in neuerer Zeit eine der wichtigsten analytischen Reactionen zur Erkennung der chemischen Structur einiger Gruppen organischer Körper geworden. Diese Reaction kann auch, zugleich mit einigen anderen, zur Unterscheidung einzelner Gruppen der grofsen Classe der Oxysäuren der fetten Reihe dienen. Wenn wir die wichtigsten chemischen Beziehungen dieser Säuren in Betracht nehmen, so kann man sie in drei Gruppen theilen. Die Classification ist auf dieselben Grundprincipien basirt, welche für die Classification der ein- und zweisäurigen Alkohole und fetten Säuren angenommen sind *) und die Gruppirung der Oxysäuren wird

---

*) Vor einigen Jahren habe ich in meiner Schrift „Ueber die Isomerie

durch die Gruppirung der Glycole bestimmt, zu welchen sie in denselben chemischen Beziehungen stehen, wie die Säuren der fetten Reihen zu den einatomigen Alkoholen. Die Glycole hat Dossios in vier Gruppen vertheilt. Diesen Gruppen entsprechend werden wir nur *drei* Gruppen der Oxysäuren haben :

---

der org. „Verbindungen" (in russischer Sprache) eine Classification der einsäurigen Alkohole vorgeschlagen, welche ich später persönlich auch einigen deutschen Chemikern mitgetheilt habe. Sie wurde von Einigen von ihnen als rational befunden und angenommen. Ich theile die Homologen des Methylalkohols in drei Hauptclassen : 1) normale Alkohole, welche ihr Kohlenwasserstoffradical nach der Formel CH_3nCH_2 zusammengesetzt haben, z. B.

CH_3CH_2OH; $CH_3CH_2CH_2OH$ u. s. w.;
Aethylalkohol, Propylalkohol

2) Isoalkohole, deren Radical neben der Gruppe (CH_2OH) eine Kohlenwasserstoffgruppe von verschiedenen Verkettungen enthalten können, z. B.

$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CHCH_2OH$; $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CCH_2OH$;
Isobutylalkohol, Isoamylalkohol

und 3) Pseudoalkohole. Diese unterscheiden sich von den zwei ersteren hauptsächlich dadurch, dafs sie ihr Hydroxyl nicht mit CH_2 verbunden enthalten, sondern mit CH oder C. Es gehören hierher alle secundären und tertiären Alkohole nach der Classification von Kolbe. Meine Gruppirung dient hauptsächlich dazu, um kurz gefafst die Haupteigenschaften der Alkohole, von welchen man spricht, in's Auge zu fassen. Man sagt gewöhnlich Isopropyl- oder Pseudopropylalkohol, Isobutylalkohol, indem man unter dem analogen Namen die Substanzen versteht, welche in ihrem chemischen Verhalten einen grofsen Unterschied zeigen. Ich nenne Isoalkohole die Verbindungen, welche alle Haupteigenschaften der Alkohole haben, z. B. Isobutylalkohol (Gährungsbutylalkohol), Isoamylalkohol (gewöhnlicher Amylalkohol) u. s. w., und verstehe unter Pseudoalkoholen diejenigen Verbindungen, welche nur theilweise die Eigenschaften der Alkohole haben, wie Pseudopropylalkohol aus Glycerin, Amylenhydrate u. s. w., und die der Haupteigenschaften : bei der Oxydation in die entsprechenden Aldehyde und Säuren überzugehen, ermangeln.

I. Gruppe:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ n\,CH_2 \\ CH_2OH \end{array},\ z.\ B.\ \begin{array}{l} CH_2OH \\ CH_2OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} COOH \\ n\,CH_2 \\ CH_2OH \end{array},\ z.\ B.\ \begin{array}{l} COOH \\ CH_2OH \end{array}$$

normale Glycole	Aethylen-glycol	normale Oxysäuren	Glycol-säure.

Zu dieser Gruppe gehören nur zwei von den bis jetzt bekannten Säuren, und zwar die Glycolsäure und die Fleischmilchsäure. Diese Säuren werden dadurch characterisirt, dafs sie bei der Oxydation in die entsprechende zweibasische Säure und bei der Reduction in die normale fette Säure übergehen können, z. B.

$$\begin{array}{l} COOH \\ CH_2 \\ CH_2OH \end{array}\ \text{in}\ \begin{array}{l} COOH \\ CH_2 \\ COOH \end{array} \qquad \begin{array}{l} COOH \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2OH \end{array}\ \text{in}\ \begin{array}{l} COOH \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{array}$$

Fleischmilchsäure	Malonsäure	norm. Oxybutter-säure (unbekannt)	Buttersäure

II. Gruppe:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ C_nH_{2n} \\ CH_2OH \end{array},\ z.\ B.\ \begin{array}{l} CH_2OH \\ CHCH_3 \\ CH_2OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} COOH \\ C_nH_{2n} \\ CH_2OH \end{array};\ z.\ B.\ \begin{array}{l} COOH \\ CHCH_3 \\ CH_2OH \end{array}$$

Isoglycole	Isobutylenglycol (unbek.)	Oxyisosäuren	norm. Oxyiso-buttersäure (unbek.).

Diese Gruppen von Glycolen und Oxysäuren haben noch keine Repräsentanten. Die hierher gehörigen Oxysäuren werden bei der Oxydation in die zweibasische Isosäure und bei der Reduction in die fette Isosäure übergehen, z. B.

$$\begin{array}{l} COOH \\ CHCH_3 \\ CH_2OH \end{array}\ \text{in}\ \begin{array}{l} COOH \\ CHCH_3 \\ COOH \end{array}\ \text{und in}\ \begin{array}{l} COOH \\ CH \\ \overbrace{CH_3CH_3} \end{array}$$

Oxyisobutter-säure (unbek.)	Isobernstein-säure	Isobutter-säure.

III. Gruppe.

Die zu dieser Gruppe gehörigen Glycole haben nur eines von den beiden Hydroxylradicalen mit CH_2 verbunden, das zweite aber ist mit CH oder C verbunden, was durch

eine allgemeine symbolische Formel, $\frac{CH_2OH}{C_nH_{2n}OH}$, ausgedrückt werden kann. Sie sind Hemipseudoglycole oder Paraglycole, und die ihnen entsprechenden *Paraoxysäuren* werden ihrerseits keine entsprechenden zweibasischen Säuren haben, in welche sie durch die Oxydation übergehen könnten. Hierher gehören die meisten bis jetzt bekannten Oxysäuren. Durch reducirende Agentien werden sie in die normalen oder Isosäuren der fetten Reihe übergeführt und ihr Verhalten bei der Oxydation wird wahrscheinlich erlauben, sie in zwei streng von einander unterschiedene Ordnungen zu zertheilen.

Ehe mir die Untersuchungen von Chapman bekannt waren, habe ich, von rein theoretischer Betrachtung ausgehend, die Oxydation der Oxyisobuttersäure und der Dimethoxalsäure untersucht. Die dabei erhaltenen Resultate stimmen vollständig mit denen von Chapman überein. Ein vorläufiger Versuch mit der von mir dargestellten *Oxyisocaprinsäure* (Dipseudopropyloxalsäure) hat gezeigt, dafs die Paraoxysäuren, welche Pseudoalkoholradicale enthalten, sich ebenso verhalten, wie Paraoxysäuren mit normalen Alkoholradicalen. Diese Untersuchungen zeigen, dafs *die Paraoxysäuren der ersten Ordnung, welche ihr alkoholisches Hydroxyl mit C verbunden enthalten, bei der Oxydation in Kohlensäure, Wasser und das entsprechende Keton zerfallen*, z. B.

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}C(OH)COOH \text{ giebt } \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CO + H_2O + CO_2;$$

Oxyisobuttersäure — Aceton

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}C(OH)COOH \text{ „ } \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}CO + H_2O + CO_2;$$

Diäthoxalsäure o. Oxyisocapronsäure — Diäthylketon

$$\left.\begin{matrix}C_3H_7\\C_3H_7\end{matrix}\right\}C(OH)COOH \text{ „ } \left.\begin{matrix}C_3H_7\\C_3H_7\end{matrix}\right\}CO + H_2O + CO_2.$$

Oxyisocaprinsäure — Dipseudopropylketon.

Zu dieser Ordnung der Säuren gehören: die Oxyisobuttersäure, die Diäthoxalsäure, die Aethmethoxalsäure und die Diamoxalsäure.

Die Paraoxysäuren der zweiten Ordnung enthalten ihr alkoholisches Hydroxyl mit CH verbunden. Hierher gehören: die Milchsäure, α und β Oxybuttersäure, die Amylohydroxalsäure und die Leucinsäure, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CHCH(OH)COOH$.

Das erste Stadium der Oxydation wird bei diesen letzten Säuren wahrscheinlich darin bestehen, dafs die Paraoxysäure in die entsprechende Ketonsäure übergeführt wird, z. B.

$$\begin{matrix}COOH\\CHOH\\CH_3\end{matrix} \text{ in } \begin{matrix}COOH\\CO\\CH_3\end{matrix} \qquad \begin{matrix}COOH\\CH_2\\CHOH\\CH_3\end{matrix} \text{ in } \begin{matrix}COOH\\CH_2\\CO\\CH_3\end{matrix}$$

Milchsäure. Pyrotraubensäure. β Oxybuttersäure. Acetoessigsäure.

Bis jetzt sind nur die umgekehrten Reactionen bekannt, nämlich die Ueberführung der Ketonsäuren durch Reduction in die Paraoxysäuren. Die weitere Oxydation der Ketonsäuren wird, je nach der Structur der Säure, verschiedene Spaltungsproducte liefern.

Die Glieder der IV. Gruppe der Glycole, Pseudoglycole, haben keine entsprechende Oxysäuren, weil sie ihre Hydroxyle nur mit CH oder C verbunden enthalten. Die ersten werden wahrscheinlich bei der Oxydation in die Ketone der zweibasischen Säuren oder Diketone übergeführt, z. B.

$$\begin{matrix}CH_3\\CHOH\\CH_2\\CHOH\\CH_3\end{matrix} + 2\,O = \begin{matrix}CH_3\\CO\\CH_2\\CO\\CH_3\end{matrix} + 2\,H_2O,$$

Pseudoamylenglycol (unbekannt)

die zweiten aber werden jedenfalls dabei gespalten.

Zu den Pseudoglycolen gehört das Hexylenglycol, welches unlängst von Wurtz aus Diallyl dargestellt wurde und welches wahrscheinlich die folgende Formel hat:

CH_3
CHOH
CH_2
CH_2
CHOH
CH_3

Die Feststellung einer Regelmäfsigkeit der Umwandlungen der Oxysäuren bei ihrer Oxydation wurde sehr wünschenswerth. Dadurch wurde eine Diagnose für die Erkennung der Structur einer wichtigen und grofsen Classe der organischen Verbindungen gegeben.

c) Die Haloïdhydrine des Propylenglycols.

Das Chlorhydrin des Propylenglycols, welches ich für die Darstellung der β Oxybuttersäure gebraucht hatte, habe ich durch directe Verbindung des Propylens mit der unterchlorigen Säure dargestellt. Da die Darstellung der reinen Substanz nach dieser Methode meines Wissens noch nicht beschrieben worden ist, so halte ich es nicht für überflüssig, hier Einiges darüber mitzutheilen.

Das Propylen, welches zu dieser Darstellung diente, wurde immer durch Zersetzung des Jodpseudopropyls mit alkoholischer Kalilösung dargestellt und in Glasballons von 20 bis 30 Liter Inhalt gesammelt. Man giefst die Lösung der nach der Methode von Butlerow *) dargestellten unterchlorigen Säure hinein und läfst die hermetisch verschlossenen Ballons 5 bis 7 Tage lang an dunklem und kühlem Orte stehen, indem man sie von Zeit zu Zeit schüttelt. Die Flüssigkeit wird nachher aus einer Retorte so lange abdestillirt, bis das Destillat mit Glaubersalz gesättigt keine Oelschicht ausscheidet. Das Destillat ist eine wässerige Flüssigkeit, welche noch ein Oel enthält, von welchem sie befreit werden mufs. Wenn man beim Erhitzen die wässerige Flüssigkeit

*) Diese Annalen CXLV, 272.

mit trockenem Glaubersalz sättigt, so scheidet sich auf der Oberfläche derselben eine Oelschicht aus. Das Oel wird abgehoben, mit concentrirtem doppelt-schwefligsaurem Natron geschüttelt, dann mit Potasche getrocknet und mehrmals fractionirt. Bei der Destillation fängt die Flüssigkeit an, bei 80° zu sieden und das Thermometer steigt bis 100°. Bei dieser Temperatur fängt das wässerige Chlorhydrin an zu destilliren und zwischen 120 und 130° geht die gröfste Quantität desselben über; aus der letzten Fraction wurde die reine Substanz mit dem Siedepunkt 127° erhalten.

Die Analyse gab 37,62 pC. Chlor; die Formel C_3H_6ClOH fordert 37,56 pC.

Das so erhaltene Chlorhydrin hat dieselben Eigenschaften, wie das, welches Oser aus Propylenglycol mit Chlorwasserstoff dargestellt hat.*). Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit von süfslichem, etwas alkoholartigem Geruche und süfslichem Geschmacke. Es löst sich leicht in Wasser, mischt sich aber nicht mit demselben in allen Proportionen. Die wässerigen Alkalien zersetzen es sogleich in Propylenoxyd, die kohlensauren aber nur beim Erhitzen.

Wird Propylenoxyd mit Brom- oder Jodwasserstoffsäure zusammengebracht, so verbindet es sich sogleich mit derselben zu dem entsprechenden Haloïdhydrin. Mit Jodwasserstoffsäure tritt sogar eine weitere Reaction ein (Reduction mit Jodausscheidung). Zur Darstellung des Propylenbromhydrins habe ich das Propylenoxyd mit etwas Wasser verdünnt und mit Bromwasserstoff gesättigt. Aus der mit kohlensaurem Natron neutralisirten Flüssigkeit wurde das Bromhydrin mit Glaubersalz, wie oben gezeigt, ausgeschieden, mit geschmolzener Potasche getrocknet und rectificirt. Der bei 145 bis 148° übergegangene Theil wurde später zu der Reaction mit Cyankalium gebraucht.

*) Diese Annalen, Suppl.-Bd. I, 253.

Es gab bei der Brombestimmung folgende Resultate: 0,7555 Grm. Subst. gaben 1,0095 AgBr; diefs entspricht 56,86 pC. Brom. Für die Formel C_3H_6BrOH sind 57,55 pC. nothwendig.

Nach seinen äufseren Eigenschaften ist das Propylenbromhydrin dem Propylenchlorhydrin sehr ähnlich. Es löst sich nur etwas weniger in Wasser. — Um das Jodhydrin darzustellen wurde das Propylenoxyd mit etwas mehr als dem gleichen Volume Wasser verdünnt und Jodwasserstoff nur auf die Oberfläche der Flüssigkeit geleitet. Wenn das Wasser eine stark saure Reaction angekommen hat, unterbricht man das Zuleiten des Jodwasserstoffs und setzt noch Wasser hinzu. Das gebildete Jodhydrin wird jetzt als eine schwere Oelschicht ausgeschieden. Das Oel wird mit verdünnter Sodalösung geschüttelt und nachher von der wässerigen Lösung möglichst getrennt. Dann wurde aus einer Retorte mit gestofsenem Glase unter 60 MM. Druck fractionirt. Bis 105° ging ein wasserhaltiges Oel über; bei dieser Temperatur ging der gröfste Theil des Jodhydrins über und wurde besonders gesammelt und für die Jodbestimmung angewandt.

0,9525 Grm. Substanz gaben 1,1940 AgJ, entsprechend 67,73 pC. Jod. Die Formel C_3H_6JOH fordert 68,27 pC.

Das reine Propylenjodhydrin ist eine farblose Flüssigkeit von etwas stechendem Geruche, wenig in Wasser, aber leicht in concentrirter Jodwasserstoffsäure löslich. Es färbt sich bald dunkel, sogar wenn es vom Lichte geschützt ist.

Es wurde oben gesagt, dafs bei dem Abdestilliren des wässerigen Chlorhydrins von dem Quecksilberoxychlorid neben der wässerigen Lösung des Chlorhydrins noch ein schweres Oel überdestillirt. Dieses Oel hat einen stark reizenden Geruch und bildet sich besonders dann in überwiegender Menge, wenn eine viel gröfsere Quantität oder eine viel concentrirtere Lösung der unterchlorigen Säure genommen wird. Die Untersuchungen dieses Oels haben gezeigt, dafs es eine Mischung verschiedener Körper ist.

Schüttelt man es mit einer concentrirten Lösung von doppelt-schwefligsaurem Natron, so verschwindet der unangenehme Geruch, indem das Oel theilweise gelöst wird. Wenn die ungelöst gebliebene Portion gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt wird, so kann leicht aus den flüchtigeren Theilen ein Körper ausgeschieden werden, der alle Eigenschaften des Propylenchlorids hat. Das Vorhandensein des Propylenchlorids wurde auch durch die Analyse nachgewiesen.

Aus der mit doppelt-schwefligsaurem Natron erhaltenen Lösung läfst sich nur schwer alles darin enthaltene Oel mittelst kohlensauren Natrons wieder gewinnen; der gröfste Theil desselben wird dabei zersetzt. Destillirt man rasch die mit kohlensaurem Natron versetzte Lösung, so erhält man ein wässeriges Destillat, woraus Glaubersalz eine Oelschicht ausscheidet. Diese wird abgehoben, getrocknet und fractionirt. Die Analysen der bei 116 bis 120° übergegangenen Portion zeigten, dafs diese *gechlortes Aceton* war, worauf auch die Eigenschaften der Substanz hinweisen. Die Entstehung des gechlorten Acetons neben Chlorhydrin kann durch die oxydirende Wirkung der unterchlorigen Säure auf das gebildete Chlorhydrin erklärt werden, aber nur dann, wenn wir für das Chlorhydrin die ihm oben gegebene Formel annehmen:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ CHOH \\ CH_3 \end{matrix} + ClOH = \begin{matrix} CH_2Cl \\ CO \\ CH_3 \end{matrix} + H_2O + HCl.$$

Um diese Voraussetzung zu bestätigen, habe ich reines Propylenchlorhydrin mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt. Die Reaction beginnt bei schwachem Erwärmen und geht sehr ruhig vor sich. Das gebildete gechlorte Aceton schwimmt auf der Oberfläche der grünen wässerigen Flüssigkeit als wasserhelle Schicht. Der starke Geruch des gechlorten Acetons erlaubt, diese Reaction für die Nachweisung

der kleinsten Quantität des Chlorhydrins anzuwenden, und sie kann auch zum Vorlesungsversuch gebraucht werden.

Das gechlorte Aceton zersetzt sich beim Schütteln mit concentrirten Alkalien und beim Erhitzen mit deren kohlensauren Salzen. Bei der Oxydation scheint nur eine organische Säure gebildet zu werden und zwar die Essigsäure.

Diese Bildungsweise des gechlorten Acetons kann wahrscheinlich für die Bildung homologer und analoger Verbindungen angewandt werden.

Wenn wir die Regelmäfsigkeit, welcher die Zertheilung der einzelnen Gruppen der Elemente unterliegt, bei der sogenannten directen Verbindung der unterchlorigen Säure mit den ungesättigten Kohlenwasserstoffen suchen wollten, so müfsten wir zu der Ueberzeugung kommen, dafs die jetzt bekannten Thatsachen keine bestimmte Antwort darauf geben können. Wir kennen die Verbindungen des Aethylens, des Propylens, des Butylens und des Amylens mit der unterchlorigen Säure. Die erste Verbindung kann uns keine Antwort geben, wegen der symmetrischen Structur des Aethylens $\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}$.

Die Betrachtung der Verbindungen des Propylens und des Butylens führt aber zu ganz widersprechenden Schlüssen. Aus den Formeln

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ CHOH \\ CH_3 \end{matrix} \text{ und } ClC\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_2OH \end{cases}$$

sehen wir, dafs das mehr electronegative Hydroxyl sich im ersteren Falle mit dem weniger hydrogenisirten Kohlenstoffatome verbindet, sich aber ganz umgekehrt bei der Bildung des Butylenchlorhydrins verhält, wo es an der Seite des mehr hydrogenisirten Kohlenstoffs seinen Platz einnimmt. Die Ursache eines solchen Unterschiedes liegt wahrscheinlich

in der Verschiedenheit der chemischen Structur der beiden Kohlenwasserstoffe. Bei den analog construirten Kohlenwasserstoffen werden wir wohl eine Analogie in der Addition finden und die Bildung des Amylenchlorhydrins kann wahrscheinlich durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden :

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ CH \\ CH \\ \underbrace{CH_3CH_3} \end{array} + ClOH = \begin{array}{l} CH_2Cl \\ CHOH \\ CH \\ \underbrace{CH_3CH_3} \end{array}$$

Wenn es wegen der ungenügenden Zahl der Beobachtungen unmöglich ist, jetzt eine gewisse Gesetzmäfsigkeit für die Art der Verbindung der Elemente der unterchlorigen Säure mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen auszusuchen, so ist für die Haloïdwasserstoffsäuren eine solche Regelmäfsigkeit vorhanden. Ich kann hier nicht ausführlich in die Betrachtung der verschiedenen Thatsachen eingehen, welche uns erlauben, ein solches Gesetz aufzustellen : *wenn ein unsymmetrisch constituirter Kohlenwasserstoff sich mit einer Haloïdwasserstoffsäure verbindet, so addirt sich das Haloïd an das weniger hydrogenisirte Kohlenstoffatom*, d. h. *zu dem Kohlenstoff, welcher sich mehr unter dem Einflusse anderer Kohlenstoffe befindet.* Einen solchen Fall haben wir bei der Verbindung des Propylens :

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ CH \\ CH_3 \end{array} + HJ = \begin{array}{l} CH_3 \\ CHJ \\ CH_3 \end{array}$$

der beiden Butylene :

$$\underset{\text{Butylen}}{C\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_2 \end{cases}} + HJ = \underset{\text{tertiäres Pseudobutyljodür}}{JC\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases}} ; \qquad \underset{\text{Butylen}}{\begin{array}{l} CH_2 \\ CH \\ C_2H_5 \end{array}} + HJ = \underset{\text{Butylenjodhydrat von de Luynes}}{\begin{array}{l} CH_3\,^{*)} \\ CHJ \\ C_2H_5 \end{array}}$$

---

*) Vgl. Ann. chim. phys. [4] II, 418 und diese Annalen CL, 87.

der beiden Amylene:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ CH \\ CH_2 \\ \overbrace{CH_3CH_3} \end{matrix} + HCl = \begin{matrix} CH_3 \\ CHCl \\ CH \\ \overbrace{CH_3CH_3} \end{matrix} ; \quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH \\ CH_2 \\ C_2H_5 \end{matrix} + HJ = \begin{matrix} CH_3 \\ CHJ \\ CH_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}$$

β Amylen — β Amylenjodhydrat — α Amylen — α Amylenjodhydrat.

Dem allgemeinen Gesetz der Einflüsse der Haloïde gemäfs, auf das ich schon früher hinwies *), kann man erwarten, *dafs bei der Addition der Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäuren zu dem Vinylchlorür, gechlorten Propylen und anderen Analogen, sich das Haloïd immer zu dem Kohlenstoffatom addiren werde, welches schon mit einem Haloïd verbunden ist.* Dieses Gesetz, welches aus dem Gesetze der Substitution abgeleitet wurde, ist seinerseits wirklich durch einige Thatsachen unterstützt. Reboul **) hat gefunden, dafs das Product der Verbindung des Vinylbromürs mit dem Bromwasserstoff nicht mit dem Aethylenbromid, sondern mit dem gebromten Aethylbromid identisch sei. Daraus folgt, dafs die Addition auf diese Weise vor sich geht:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ CHBr \end{matrix} + HBr = \begin{matrix} CH_3 \\ CHBr_2 \end{matrix}$$

Vinylbromür — gebromtes Aethylbromid.

Dieses wird auch durch eine Untersuchung von Pfaundler ***) unterstützt, welcher aus dem Producte der Verbindung des Vinylbromürs mit Jodwasserstoffsäure einen gebromten Alkohol darzustellen suchte, aber bei der Reaction mit essigsaurem Silberoxyd Aldehyd erhalten hat, was nur dann möglich ist, wenn die Verbindung eine Formel: $\begin{matrix} CH_3 \\ CHBrJ \end{matrix}$ hat:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CHBrJ \end{matrix} + 2\,C_2H_3O_2Ag = \begin{matrix} CH_3 \\ CHO \end{matrix} + \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}O + AgBr + AgJ.$$

Aldehyd.

*) Diese Annalen CXLVI, 339.

**) Compt. rend. 1867.

***) Bull. soc. chim. 1865, 242.

In einer vor Kurzem publicirten Arbeit von Oppenheim *) finden wir einen ähnlichen Fall. In der Acsicht, einen gechlorten Propylalkohol zu erhalten, hat Oppenheim das Product der Verbindung des gechlorten Propylens mit Jodwasserstoff auf benzoësaures Silberoxyd einwirken gelassen. Aus dem dabei gebildeten Isomeren des benzoësauren Propylenoxyds entstand bei der Zersetzung mit Aetzkali Aceton. Die Reaction zeigt, dafs die mit dem Chlorjodpropylen isomere Verbindung C_3H_6ClJ nach der folgenden Gleichung gebildet wurde :

$$\begin{matrix} CH_2 \\ CCl \\ CH_3 \end{matrix} + HJ = \begin{matrix} CH_3 \\ CClJ \\ CH_3 \end{matrix}$$

gechlortes Propylen — neue Verbindung.

Die Isomerie der Verbindung, welche durch die Vereinigung des Acetylens mit zwei Moleculen des Jodwasserstoffs entsteht, mit dem Aethylenjodid zeigt, dafs auch in diesem Falle die Addition einer Haloïdwasserstoffsäure demselben Gesetze unterliege :

$$\begin{matrix} CH \\ CH \end{matrix} + 2HJ = \begin{matrix} CH_2 \\ CHJ \end{matrix} + HJ = \begin{matrix} CH_3 \\ CHJ_2 \end{matrix}$$

Acetylen — Vinyljodür — gejodetes Aethyljodid.

Darauf gestützt, können wir für die entsprechenden Allylenverbindungen die folgende Structurformel annehmen :

$$\begin{matrix} CH_2 \\ C \\ CH_2 \end{matrix} + 2HJ = \begin{matrix} CH_3 \\ CJ \\ CH_2 \end{matrix} + HJ = \begin{matrix} CH_3 \\ CJ_2 \\ CH_4 \end{matrix}$$

Allylen — bereitet v. Semenoff; isomer mit dem Allyljodür — bereitet v. Semenoff; isomer mit dem Propylenjodid.

Aus dem Obenangeführten ersehen wir, dafs in gewissen Fällen dieselben Elementaratome, welche aus einem Molecule ausgeschieden wurden, nur nach einer anderen Ordnung wieder aufgenommen werden können, und wir haben also

*) Diese Annalen, Suppl.-Bd. VI, 359.

die Möglichkeit, ohne die elementare Zusammensetzung der Molecule zu verändern, nur durch zwei entgegengesetzte, auf einander folgende Reactionen, die chemische Structur des Körpers zu verändern. Das kann wahrscheinlich in nächster Zeit auch für die Erklärung einer sehr wichtigen chemischen Erscheinung, die unter dem Namen der molecularen Umlagerung der Atome bekannt ist, dienen.

Um dem Einwurfe zuvorzukommen, dafs die angeführten Formeln des Vinylchlorürs und einiger anderen ungesättigten Verbindungen willkürliche seien, mufs ich sagen, dafs alle diese Formeln und Folgerungen aus den Thatsachen abgeleitet sind, welche in meiner Schrift: „Materialien zu der Frage über die gegenseitigen Einflüsse der Atome in chemischen Verbindungen", ausführlich besprochen worden sind. Ich beabsichtige, bald noch eine interessante Frage zu berühren, und zwar die über die Gesetze der Bildung der ungesättigten Verbindungen. Die Thatsachen lehren uns, dafs die dabei ausgeschiedenen elementaren Atome *immer von zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen abgerissen werden, mit welchen sie in einem gesättigten Molecule verbunden waren.*

Kasan, 10. Juli 1869.

Ueber einige Gährungs-Alkohole und Derivate derselben;

von *J. Pierre* und *E. Puchot.*

Ihrer ersten Mittheilung *) über den Propyl- und den Butylalkohol, welche unter den Producten der geistigen Gährung des Runkelrübensaftes vorkommen, und über Derivate

*) Vgl. diese Annalen CLI, 299. Die Alkohole waren durch oft wiederholte fractionirte Destillation geschieden.

dieser Alkohole haben Pierre und Puchot noch weitere Angaben über die unter diesen Producten sich findenden Alkohole und aus denselben darzustellende Verbindungen folgen lassen. Das Nachstehende enthält diese Angaben auszugsweise.

Die *Untersuchung des Gährungs-Propylalkohols* *) ergab für diesen den Siedepunkt 98°, das spec. Gew. bei 0° = 0,820. Die Bestimmung des spec. Gew. bei verschiedenen höheren Temperaturen leitete zu folgenden Resultaten bezüglich des Volums *V*, welches 1 Vol. des Alkohols bei 0° bei dem Erwärmen auf *T*° erfüllt; bestimmt wurde auch für verschiedene Temperaturen die Spannkraft des Dampfes, *E*, und daraus das in der folgenden Tabelle Stehende abgeleitet.

T :	0	10	20	30	40	50°
V :	1,000	1,010	1,020	1,030	1,040	1,053
E :	10	15	24	41	66	104mm

T :	60	70	80	90	98°
V :	1,065	1,077	1,090	1,103	1,115
E :	160	244	361	525	760mm.

Untersuchungen über die Oxydationsproducte der Gährungs-Alkohole **) hatten namentlich die, durch Einwirkung von zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure bewirkte Umwandlung dieser Alkohole in die, aus ihnen und den ihnen entsprechenden Säuren sich zusammensetzenden Aether und die Bestimmung der Eigenschaften der letzteren zum Gegenstand.

Aus Amylalkohol auf die eben angegebene Weise dargestelltes und gereinigtes *valeriansaures Amyl* ***) siedete regelmäfsig bei 190° und ergab das spec. Gew. 0,874 bei 0°. Die Ausdehnung, wie vorher ermittelt, wird angegeben :

T :	0	20	40	60	80	100°
V :	1,000	1,0185	1,039	1,060	1,084	1,110

T :	120	140	160	180	190°
V :	1,138	1,167	1,198	1,231	1,2485.

*) Compt. rend. LXIX, 95.

**) Daselbst LXIX, 266.

***) Vgl. diese Annalen XCIV, 292. *Kp.*

Das *buttersaure Butyl*, in entsprechender Weise aus Butylalkohol dargestellt, siedete, unter 758^{mm} Druck, regelmäfsig bei 149,5°; es ergab das spec. Gew. 0,872 bei 0° und die Ausdehnung:

T:	0	20	40	60	80°
V:	1,000	1,021	1,0435	1,068	1,095
T:	100	120	140	149,5°	
V:	1,124	1,1565	1,191	1,2094.	

Propylalkohol gab in entsprechender Weise behandelt *propionsaures Propyl*, welches nach öfters wiederholter Rectification als eine regelmäfsig bei 124,3°, unter dem Normaldruck, siedende Flüssigkeit erhalten wurde. Aus Propylalkohol und propionsaurem Kali unter Mitwirkung von Schwefelsäure dargestelltes propionsaures Propyl siedete zwischen 123,5 und 125°. Das spec. Gew. dieser Aetherart bei 0° wurde = 0,903 bestimmt, und die Ausdehnung:

T:	0	20	40	60°
V:	1,000	1,019	1,042	1,067
T:	80	100	120	124,75°
V:	1,097	1,1345	1,174	1,184.

Ein Aufsatz: *über die von dem Propylalkohol sich ableitenden Aetherarten* enthält die nachstehenden Angaben.

Propyljodür wurde durch die Einwirkung von Jod und Phosphor auf Propylalkohol dargestellt. Das gereinigte Präparat siedete regelmäfsig zwischen 104,25 und 104,5°. Es ergab bei 0° das spec. Gew. 1,784, und die Ausdehnung:

T:	0	20	40	60	80	100	104,5°
V:	1,000	1,021	1,044	1,069	1,096	1,125	1,132.

Valeriansaures Propyl, aus Propylalkohol und valeriansaurem Kali unter Mitwirkung von Schwefelsäure dargestellt, wurde als eine sehr regelmäfsig bei 157° (unter 761^{mm} Druck) siedende Flüssigkeit von 0,887 spec. Gew. bei 0° erhalten, für deren Ausdehnung sich ergab:

T :	0	20	40	60	80°
V :	1,000	1,021	1,0435	1,0674	1,093
T :	100	120	140	157°	
V :	1,1206	1,1535	1,189	1,2226.	

Buttersaures Propyl wurde in entsprechender Weise dargestellt. Es siedete, unter 765mm Druck, sehr regelmäfsig bei 137,25°, ergab das spec. Gew. bei 0° = 0,888 und die Ausdehnung :

T :	0	20	40	60°
V :	1,000	1,0225	1,0475	1,074
T :	80	100	120	135,25°
V :	1,102	1,1315	1,165	1,1927.

Essigsaures Propyl, gleichfalls in solcher Weise dargestellt, wurde als eine bei 103° siedende Flüssigkeit erhalten, deren spec. Gew. bei 0° 0,910 und deren Ausdehnung :

T :	0	20	40	60	80	100	103°
V :	1,000	1,0248	1,0508	1,0801	1,1118	1,1461	1,1515.

Ameisensaures Propyl endlich wurde ebenso erhalten als eine bei 82,5 bis 83° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,9197 bei 0° und der Ausdehnung :

T :	0	20	40	60	80	82,7°
V :	1,000	1,0246	1,051	1,0803	1,1123	1,1168.

Von der durch Oxydation des Propylalkohols erhaltenen Propionsäure aus wurden nach demselben Verfahren die beiden folgenden Aetherarten dargestellt :

Propionsaures Butyl; bei 135,7° unter dem Drucke von 764mm regelmäfsig siedend; spec. Gew. bei 0° 0,8934; Ausdehnung :

T :	0	20	40	60°
V :	1,000	1,0227	1,0467	1,0723
T :	80	100	120	135,7°
V :	1,1002	1,1302	1,1678	1,2013.

Propionsaures Aethyl *); unter gewöhnlichem Druck bei einer von 100° nur sehr wenig differirenden Temperatur siedend; spec. Gew. bei 0° 0,9137; Ausdehnung :

T :	0	20	40	60	80	100°
V :	1,000	1,0249	1,0519	1,0815	1,1139	1,1502.

*) Vgl. diese Annalen XCV, 316. *Kp.*

Ueber die Verbindungen des acetylirten Aethyls, eine neue Classe von Derivaten der Aethylreihe;

von *J. A. Wanklyn.*

Die Untersuchung der Metamorphosen der Producte, welche bei Einwirkung von Natrium auf Essigsäureäther entstehen, hat die Existenz einer sehr interessanten Gruppe von Verbindungen erkennen lassen, nämlich der Salze eines neuen organischen Radicals, in welchem ein Theil des in dem Alkoholradical enthaltenen Wasserstoffs durch Acetyl ersetzt ist.

Die folgenden Glieder dieser Gruppe von Verbindungen des acetylirten Aethyls sind bekannt :

Essigsäureverbindung $\left.\begin{matrix}C_2H_4(C_2H_3O)\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$;

Buttersäureverbindung $\left.\begin{matrix}C_2H_4(C_2H_3O)\\C_4H_7O\end{matrix}\right\}O$;

Capronsäureverbindung $\left.\begin{matrix}C_2H_4(C_2H_3O)\\C_6H_{11}O\end{matrix}\right\}O$,

und durch Anwendung bekannter Methoden würde sich die Reihe noch weiter ausdehnen lassen.

Die erste von diesen drei Verbindungen bildet sich bei Behandlung des Natriumtriacetyls mit Essigsäure, wobei essigsaures Natrium entsteht und das organische Product 1 Aeq. Natrium verliert und 1 Aeq. Wasserstoff aufnimmt. Da das Natrium in seinem mindest condensirten Zustand dreiatomig ist, so kann es nicht ein mit dem Natriumtriacetyl paralleles Wasserstofftriacetyl geben, aber dann entsteht die mit dem letzteren isomere Essigsäureverbindung des acetylirten Aethyls :

$$\begin{matrix}H\\(C_2H_3O)_3\end{matrix} = \left.\begin{matrix}C_2H_4(C_2H_3O)\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O.$$

Die zweite Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von Aethyljodür auf Natriumtriacetyl; an der Stelle von Aethyltriacetyl entsteht die Buttersäureverbindung des acetylirten Aethyls :

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ (C_2H_3O)_3 \end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix} C_2H_4(C_2H_3O) \\ C_4H_7O \end{matrix}\right\} O.$$

Die dritte Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von Aethyljodür auf die Essigsäureverbindung des Aethylennatriums

$$2\left.\begin{matrix} C_2H_4Na \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O + 2\,C_2H_5J = \left.\begin{matrix} C_2H_4(C_2H_3O) \\ C_6H_{11}O \end{matrix}\right\} O + C_2H_6O + Na_2J_2.$$

Die characteristische Eigenschaft der Verbindungen des acetylirten Aethyls ist, Verbindungen des gewöhnlichen Aethyls in Folge der Ersetzung des Acetyls durch Wasserstoff zu geben. Diese Reaction tritt bei der Anwendung von Natriumäthylat ein:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4Na \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_2H_4(C_2H_3O) \\ C_4H_7O \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_4H_7O \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_2H_4Na \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O,$$

und beruht auf einem Austausch des Acetyls für Wasserstoff.

Die erste und die zweite dieser Verbindungen des acetylirten Aethyls wurden durch Geuther und die dritte durch Frankland und Duppa entdeckt, und alle drei erhielten andere Namen, an welche zu erinnern jedoch unnöthig wäre, da sie der Ausdruck irriger und jetzt genugsam widerlegter Ansichten waren.

Aufser der Reaction mit Natriumäthylat bietet noch die mit Barytwasser ein besonderes Interesse (vgl. Geuther und Frankland u. Duppa), bei welcher Alkohol, ein Keton und kohlensaurer Baryt gebildet werden

$$\left.\begin{matrix} Ba \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C_2H_4(C_2H_3O) \\ C_4H_7O \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_2H_4H \\ H \end{matrix}\right\} O + \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_3H_7 \end{matrix} + \left.\begin{matrix} Ba \\ CO \end{matrix}\right\} O_2.$$

Diese Reaction läfst sich betrachten als beruhend auf einem Austausch von Acetyl und Butyryl gegen 2 Aeq. Wasserstoff aus dem Barythydrat, wodurch gewöhnlicher Alkohol gebildet wird, während zugleich das freigewordene Acetyl und Butyryl zu Acetylpropyl und Kohlenoxyd werden, welches letztere kohlensauren Baryt bildet.

London, den 8. November 1869.

Ausgegeben am 21. Februar 1870.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CLIII. Bandes drittes Heft.

Ueber die chemische Natur des Xylols im Steinkohlentheer;

von *Rudolph Fittig*.

Mit dem Namen *Xylol* hat man den im Steinkohlentheer enthaltenen, bei 139 bis 140° siedenden Kohlenwasserstoff C^8H^{10} bezeichnet, dessen nähere Kenntnifs wir besonders den Arbeiten von Beilstein und dessen Schülern verdanken*). Nach diesen Untersuchungen ist das Xylol characterisirt :

1) durch eine Anzahl gröfstentheils sehr gut krystallisirender Substitutionsproducte, namentlich durch eine sehr schöne, bei 93° schmelzende Dinitroverbindung, und eine in Alkohol aufserordentlich schwer lösliche, bei 177° schmelzende Trinitroverbindung;

2) durch sein Verhalten gegen verdünnte Salpetersäure und Chromsäure, wodurch es zu Toluylsäure (Schmelzp. 176°) und Terephtalsäure oxydirt wird.

Im Laufe meiner Untersuchungen über die mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe habe ich zwei Verbindungen von der Zusammensetzung C^8H^{10} kennen gelernt und beschrieben **), welche ihrer Entstehung und ihren Eigen-

*) Diese Annalen CXXXIII, 32; CXXXVII, 301; CXLIV, 163 und CXLIV, 257.

**) Daselbst CXXXVI, 303; CXLVII, 15 und CXLVIII, 1.

schaften nach als zwei verschiedene Modificationen des Dimethylbenzols betrachtet werden müssen. Diese beiden Kohlenwasserstoffe, das *Methyltoluol* und das *Isoxylol*, stehen zu dem Xylol im Steinkohlentheer in einem sehr nahen, aber höchst auffälligen Verhältnifs.

Das Methyltoluol, durch synthetische Einführung eines Methylatoms in das Toluol erhalten, liefert Substitutionsproducte, welche unzweifelhaft von den von Beilstein beschriebenen Substitutionsproducten des Xylols verschieden sind; bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure und mit Chromsäure aber verhält es sich genau so, wie Beilstein es vom Xylol angiebt. Es liefert Toluylsäure (Schmelzp. 176°) und Terephtalsäure.

Das Isoxylol, durch indirecte Wegnahme eines Methylatoms aus dem Mesitylen gewonnen, liefert dagegen Substitutionsproducte, die in keiner Weise von den aus Xylol erhaltenen verschieden sind, während es gegen Oxydationsmittel sich ganz anders als das Xylol verhält. Von verdünnter Salpetersäure wird es gar nicht angegriffen, und von Chromsäure zu Isophtalsäure, einer mit der Terephtalsäure isomerischen, aber davon sehr verschiedenen Säure oxydirt.

Diese Verhältnisse, dafs zwei gleich zusammengesetzte Kohlenwasserstoffe, welche dieselben Oxydationsproducte liefern, ganz verschiedene Substitutionsproducte, und umgekehrt zwei, welche gleiche Substitutionsproducte liefern, ganz verschiedene Oxydationsproducte geben sollten, waren in so hohem Grade auffällig und so unerklärlich, dafs ich längere Zeit an der Richtigkeit meiner eigenen Beobachtungen zweifelte, bis ich durch mehrmalige Wiederholung meiner Versuche vollständige Gewifsheit erlangte, dafs ich mich nicht geirrt hatte. Bei so feinen Isomerieverhältnissen, wie die vorliegenden sind, kann man nur dann sichere Schlüsse machen, wenn man die zu vergleichenden Verbindungen

neben einander unter Händen hat und alle Versuche gleichzeitig mit beiden ausführt. Dieser Weg wurde, wie bekannt, von mir bei allen untersuchten Substitutionsproducten eingeschlagen; nur bei den Oxydationsproducten hielt ich eine Wiederholung der Versuche von Beilstein für unnöthig, weil ich so wenig, wie wohl irgend ein anderer Chemiker, an der Richtigkeit und Genauigkeit derselben zweifelte und weil ich selbst früher einmal durch einen meiner Schüler Toluylsäure nach der Methode von Beilstein hatte darstellen lassen und diese Säure mit der aus Methyltoluol erhaltenen vollständig identisch gefunden wurde *).

Nachdem sich in der letzteren Zeit aber herausgestellt hatte, dafs das sogenannte „Cumol aus Steinkohlentheer“ kein chemisches Individuum, sondern ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe ist **), hielt ich es für möglich, dafs auch das Xylol ein Gemenge isomerischer Verbindungen sein könne und dafs die von Beilstein beschriebenen Substitutions- und Oxydationsproducte Derivate von zwei verschiedenen Kohlenwasserstoffen sein könnten.

Um diese Vermuthung zu prüfen, habe ich zunächst das Verhalten des Xylols bei der Oxydation mit saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure genauer studirt. Das Xylol, welches hierzu, wie zu allen meinen früheren Versuchen, benutzt wurde, stammte aus der Fabrik von Trommsdorff in Erfurt, und war dort, wie mir Herr Trommsdorff gütigst mittheilte, aus rohem französischem Benzol abgeschieden worden. Es wurde durch mehrmalige fractionirte Destillation noch weiter gereinigt und nur der bei 138 bis 140° constant siedende Theil in Arbeit genommen. 10 Grm. dieses Xylols wurden in zwei Portionen mit je

*) Vergl. diese Annalen CXLVII, 29.

**) Daselbst CLI, 292.

20 Grm. saurem chromsaurem Kalium und 30 Grm. concentrirter und mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure am aufwärts gerichteten Kühler in gelindem Sieden erhalten. Schon nach einigen Stunden erkannte ich, dafs das Xylol sich anders verhielt, als das Methyltoluol und die übrigen, Terephtalsäure liefernden Kohlenwasserstoffe; denn die abgeschiedene Säure war deutlich krystallinisch, während die Terephtalsäure sich stets als ein weifses amorphes Pulver an der Oberfläche und den Gefäfswänden absetzt. Nach 12 bis 14stündigem Kochen wurde die Operation unterbrochen, die Masse mit Wasser verdünnt, der unangegriffen gebliebene Kohlenwasserstoff abdestillirt und dieser mit einer neuen Oxydationsmischung wieder 16 Stunden gekocht. Die Säure, welche sich jetzt abschied, war noch deutlicher krystallinisch, als die zuerst erhaltene. Es waren jetzt nur noch etwa 2 Grm. Kohlenwasserstoff unoxydirt geblieben. Die bei beiden Versuchen gebildete Säure wurde nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und darauf mehrmals mit siedendem Wasser ausgekocht. Sie löste sich darin gröfstentheils aber nicht vollständig auf. Der unlösliche Theil erwies sich bei näherer Untersuchung als *Terephtalsäure.* Aus dem Filtrat davon schieden sich beim Erkalten kleine undeutliche farblose Nadeln ab, die, wie die weitere Prüfung zeigte, im Wesentlichen aus *Isophtalsäure* bestanden und nur noch mit einer kleinen Menge von Terephtalsäure verunreinigt waren. Es war nicht möglich, die beiden Säuren durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser scharf von einander zu trennen, denn dieses Gemenge löste sich beim Kochen mit Wasser vollständig auf und schied sich beim Erkalten ebenso wie vorher wieder ab. Auch Alkohol, worin die Isophtalsäure ziemlich leicht löslich, die Terephtalsäure für sich fast ganz unlöslich ist, eignet sich nicht gut zur Trennung der Säuren, weil sich bei Gegenwart von viel

Isophtalsäure immer Terephtalsäure mit auflöst. Vortrefflich gelang mir die Reindarstellung der Isophtalsäure aber durch die Ueberführung in das Barymsalz. Dieses ist bekanntlich weit leichter löslich, als das terephtalsaure Baryum, und krystallisirt ausgezeichnet gut, während das terephtalsaure Salz sich beim Eindampfen seiner Lösung in fast amorphen Massen abscheidet und einmal abgeschieden sich selbst in siedendem Wasser nur äufserst schwierig wieder löst. Die aus Wasser krystallisirte Säure wurde mit Wasser und kohlensaurem Baryum bis zur neutralen Reaction gekocht und die Flüssigkeit auf ein kleines Volumen verdampft. Die geringe Menge von terephtalsaurem Baryum schied sich fast vollständig während des Eindampfens ab, und aus der davon heifs abfiltrirten Lösung krystallisirten beim Erkalten schöne Gruppen von farblosen glänzenden Prismen, welche nach einmaligem Umkrystallisiren rein waren. Die daraus mit Salzsäure frei gemachte Säure krystallisirte aus siedendem Wasser in den für die Isophtalsäure characteristischen zolllangen haarfeinen glänzenden Nadeln, die bei 300° noch nicht schmolzen.

Um jeden Zweifel zu beseitigen, dafs diese krystallisirte Säure auch wirklich Isophtalsäure war, wurde sie analysirt.

0,2260 Grm. gaben 0,4772 CO^2 = 0,13015 C, und 0,0785 H^2O = 0,00872 H.

	Berechnet		Gefunden
C^8	96	57,83	57,60
H^6	6	3,62	3,86
O^4	64	38,55	—
	166	100,00.	

Das Xylol des Steinkohlentheers liefert demnach bei der Oxydation mit Chromsäure ein Gemenge von Terephtalsäure und Isophtalsäure. Da nun die Terephtalsäure das Oxydationsproduct des Methyltoluols, die Isophtalsäure das des Iso-

xylols ist, so mufs man annehmen, dafs das Xylol selbst ein Gemenge von Methyltoluol mit Isoxylol ist. In dem untersuchten Xylol mufste der letztere Kohlenwasserstoff, das Isoxylol, in beträchtlich vorwiegender Menge enthalten sein, denn die Quantität der erhaltenen Isophtalsäure war sehr viel gröfser, als die der gleichzeitig gebildeten Terephtalsäure.

Es schien mir von Wichtigkeit zu sein, Xylolsorten aus anderer Quelle in derselben Weise zu untersuchen, weil möglicher Weise die aus den obigen Versuchen gemachten Schlüsse nur für die eine untersuchte Sorte von Xylol richtig sein konnten. Ich habe deshalb den Oxydationsversuch genau in der oben beschriebenen Weise mit einem Xylol wiederholt, welches aus der Fabrik von Marquart in Bonn stammte. Dieses Xylol war nach einer gefälligen Mittheilung des Herrn Dr. Marquart gewonnen aus einem Steinkohlentheeröl der Fabrik von Waldhausen in Weislingen bei Cöln, welche den Theer aus allen in der Nähe und am Rheinufer gelegenen Gasfabriken bezieht. Das Resultat dieses Versuches war im Allgemeinen dasselbe, wie oben; es war auch ein Gemenge von Terephtalsäure und Isophtalsäure entstanden, und der einzige Unterschied war der, dafs die Menge der Terephtalsäure im Verhältnifs zu der der Isophtalsäure noch mehr zurücktrat, als beim ersten Versuche.

Ich habe ferner noch das Xylol untersucht, welches zu den Arbeiten von Beilstein und dessen Schülern benutzt worden war und von dem sich noch eine gewisse Quantität in der hiesigen Sammlung befand. Auch in diesem waren beide Kohlenwasserstoffe und gleichfalls das Isoxylol in viel gröfserer Menge, als das Methyltoluol enthalten.

Bei allen diesen Versuchen stand indefs die Ausbeute an Säure (Terephtalsäure und Isophtalsäure) in keinem Verhältnifs zu der Quantität des bei der Oxydation verschwun-

denen Kohlenwasserstoffs. Es wurde nicht einmal die Hälfte der theoretischen Menge erhalten. Eine so beträchtliche Verflüchtigung von Kohlenwasserstoff während des Kochens war bei der Sorgfalt, mit welcher diese Versuche ausgeführt wurden, nicht wohl anzunehmen. Die Ursache dieses Verlustes konnte möglicherweise darin liegen, dafs die anfänglich gebildete Isophtalsäure bei längerem Kochen wieder verbrannt wurde. Schon früher (s. diese Annalen CXLVIII, 11) habe ich beobachtet, dafs sich die Ausbeute an Isophtalsäure zu verringern scheint, wenn sie bei ihrer Darstellung zu lange mit dem Oxydationsgemisch in Berührung ist. Um zu erfahren, ob und wie rasch diese Verbrennung stattfindet, wurden 0,26 Grm. reiner Isophtalsäure mit einem Gemisch von 20 Grm. saurem chromsaurem Kalium und 30 Grm. Schwefelsäure mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt zum gelinden Sieden erhitzt. Lange Zeit war gar keine Einwirkung bemerkbar; erst nach 20 bis 22stündigem Kochen zeigte die dunklere Farbe der Chromlösung, dafs Oxydation stattfand. Nach 43stündigem Erhitzen verschwand die Säure von der Oberfläche der kochenden Flüssigkeit, und nach 52stündigem Kochen schied sich auch beim Erkalten keine Isophtalsäure mehr ab. Als darauf das Ganze mit Wasser verdünnt und destillirt wurde, ging eine sehr schwach sauer reagirende Flüssigkeit über, die, wie es schien, eine sehr geringe Spur von Essigsäure enthielt. Es erhellt hieraus, dafs die Isophtalsäure allerdings, aber nur äufserst langsam von Chromsäure angegriffen und ihrer Hauptmasse nach zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird. Ganz ähnlich verhält sich übrigens auch die Terephtalsäure, nur setzt sie der Oxydation noch einen weit gröfseren Widerstand entgegen.

Da bei den obigen Versuchen nie länger als 30 Stunden gekocht wurde, so konnte der erhebliche Verlust also nicht wohl auf die weitere Oxydation der gebildeten Säuren zurück-

geführt werden, sondern es mufsten nothwendigerweise neben ihnen noch andere Oxydationsproducte entstanden sein. Um diese zu erhalten, wurde eine gröfsere Menge von Xylol in einzelnen Portionen von je 5 Grm. genau in der eben beschriebenen Weise vollständig oxydirt. Jede Portion wurde 2 bis 3 Tage gekocht, dann mit Wasser verdünnt, der unangegriffene Kohlenwasserstoff abdestillirt und dieser mit einer neuen Oxydationsmischung behandelt, bis nach etwa sechs Wochen die ganze Menge des Xylols (ungefähr 100 Grm.) oxydirt war. Das abgeschiedene Gemenge von Terephtalsäure und Isophtalsäure wurde jedesmal, nachdem der unangegriffene Kohlenwasserstoff abdestillirt und die Flüssigkeit erkaltet war, abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und Filtrat und Waschwasser so lange unter zeitweiliger Erneuerung des Wassers destillirt, bis das Destillat keine saure Reaction mehr zeigte. Mit den Wasserdämpfen ging eine in Wasser ziemlich leicht lösliche feste Säure über, die durch Neutralisiren des Destillates mit Soda, Verdunsten und Zusatz von Salzsäure abgeschieden wurde. Auf diese Weise wurde aus den 100 Grm. Xylol eine ziemlich beträchtliche Menge von flüchtiger Säure erhalten. Der Destillationsrückstand gab beim Schütteln mit Aether keine organische Substanz an diesen mehr ab. Phtalsäure war demnach nicht vorhanden. Um die flüchtige Säure zu reinigen, wurde sie durch Kochen mit Wasser und Kalkspathpulver in ihr Calciumsalz verwandelt und dieses wiederholt umkrystallisirt. Es bildete sehr hübsche grofse glänzende Prismen, die dem benzoësauren Calcium sehr ähnlich und wie dieses zu concentrischen Gruppen vereinigt waren. Das Salz besafs vollständig die Charactere einer reinen chemischen Verbindung; aber trotzdem zeigte die daraus abgeschiedene Säure keinen constanten und unveränderlichen Schmelzpunkt. Sie schmolz unter siedendem Wasser und für sich zwischen 95 und 102°.

Ich habe keine weiteren Trennungsversuche gemacht, sondern, um Aufschlufs über die einzelnen, in diesem Gemenge enthaltenen Säuren zu erlangen, die ganze Menge der Säure aus dem Calciumsalz wieder abgeschieden und mehrere Tage mit saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure erhitzt. Es wurde dann ähnlich wie oben weiter verfahren, das Ganze zunächst mit Wasser so lange destillirt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirte, und die im Rückstande befindliche Säure nach dem Erkalten abfiltrirt. Die Säure, welche jetzt sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigte, war, wie eine genaue Untersuchung zeigte, chemisch reine *Benzoësäure.* Die nicht flüchtige Säure war Isophtalsäure mit einer sehr kleinen Menge von Terephtalsäure. Das ursprüngliche flüchtige Säuregemenge hatte demnach aus Benzoësäure, einer mit der Toluylsäure isomerischen einbasischen Säure und einer sehr kleinen Menge von wirklicher Toluylsäure bestanden. Woher die Benzoësäure stammt, kann ich nicht angeben. Die Quantität derselben war zu beträchtlich, um ihre Entstehung aus einer Verunreinigung des Xylols mit Toluol erklären zu können. Ich halte es für wahrscheinlicher, dafs in dem Xylol ein anderer, bei der Oxydation Benzoësäure liefernder Kohlenwasserstoff von annähernd gleichem Siedepunkt, vielleicht Aethylbenzol, enthalten ist.

Wenn der Rückschlufs richtig ist, den ich oben aus der Natur der Oxydationsproducte auf das Xylol selbst machte, wenn dieses wirklich im Wesentlichen ein Gemenge von Isoxylol und Methyltoluol ist, so mufs sich dieses auch durch ein genaues Studium der Substitutionsproducte erkennen lassen; denn neben den von Beilstein beschriebenen Substitutionsproducten des Isoxylols müssen dann nothwendig gleichzeitig die des Methyltoluols entstehen. Die Verschiedenheit dieser beiden Kohlenwasserstoffe tritt, wie ich früher

gezeigt habe, am Deutlichsten bei ihren Trinitroverbindungen hervor. Das Trinitro-Isoxylol ist sehr viel schwerer löslich in Alkohol, als das Trinitro-Methyltoluol; es schmilzt bei 177°, während das Trinitro-Methyltoluol schon bei 137°, also 40° niedriger schmilzt. Bei allen anderen bis jetzt untersuchten Substitutionsproducten sind die Unterschiede viel weniger ausgeprägt, ja bei einigen, wie z. B. bei der Dibromverbindung, verschwinden sie fast ganz. Ich habe mich deshalb darauf beschränkt, nur die aus dem Xylol entstehenden Trinitroverbindungen eingehender zu untersuchen.

30 bis 40 Grm. Xylol (von Trommsdorff) wurden nach und nach in sehr kleinen Portionen und unter guter Abkühlung in einen grofsen Ueberschufs eines Gemenges von 1 Th. rauchender Salpetersäure und 2 Th. concentrirter Schwefelsäure eingetragen und darauf das Ganze etwa zwei Stunden gelinde erwärmt. Beim Erkalten schied sich eine Krystallmasse (A) ab, welche nach 12stündigem Stehen durch Asbest abfiltrirt und mit Wasser gut ausgewaschen wurde. Aus dem Filtrate davon fällte Wasser eine ansehnliche Menge eines rothgelben Oeles (B), welches durch Decantation von der überstehenden sauren Flüssigkeit getrennt wurde.

Die Krystallmasse (A) wurde darauf mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge Alkohol (ungefähr ½ Liter) ausgekocht. Der ungelöste Rückstand war reines Trinitro-Isoxylol (Schmelzp. 176 bis 177°). Aus der alkoholischen Lösung schied sich beim Erkalten eine reichliche Menge von Krystallen (C) ab. Die Mutterlauge davon wurde durch Abdestilliren des Alkohols zuerst auf die Hälfte ihres Volumens gebracht, und da sich beim Erkalten Nichts daraus absetzte, nachher im Wasserbade vollständig abgedampft. Dabei hinterliefs sie ein dickes Oel, welches mit dem Oele B vereinigt und mit diesem zusammen noch mehrere Stunden mit einem neuen Gemisch von rauchender Salpetersäure und

Schwefelsäure behandelt wurde. Beim Eingiefsen in Wasser schied sich das Oel dem Anschein nach unverändert wieder ab; aber als dasselbe jetzt in siedendem Alkohol gelöst wurde, setzten sich beim Erkalten hübsche prismatische Krystalle ab, welche noch so lange aus Alkohol umkrystallisirt wurden, bis sie ganz farblos waren und ihr Schmelzpunkt sich nicht mehr änderte.

0,273 Grm. dieser Krystalle gaben 0,4022 CO^2 = 0,1096 C, und 0,0708 H^2O = 0,00787 H.

	Berechnet		Gefunden
C^8	96	39,83	40,18
H^7	7	2,90	2,88
$3(NO^2)$	138	57,27	—
	241	100,00.	

Diese Verbindung war demnach eine reine Trinitroverbindung. Ein genauer Vergleich derselben mit dem Trinitro-Methyltoluol zeigte, dafs sie in jeder Hinsicht identisch damit war. Sie krystallisirte wie dieses aus siedendem Alkohol, worin sie im Verhältnifs zum Trinitro-Isoxylol leicht löslich war, in langen glänzenden Prismen, die constant und momentan zwischen 137 und 138° schmolzen.

Aus der Mutterlauge von dieser Verbindung schied sich beim Verdunsten wieder ein Oel ab. Alle Bemühungen, auch dieses in krystallisirende Körper zu verwandeln, waren vergeblich. Es wurde sechs Tage lang mit einem Gemisch von höchst concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure unter zeitweiliger Erneuerung der Salpetersäure in gelindem Sieden erhalten, dann mit Wasser wieder ausgefällt und in Alkohol gelöst; aber weder aus der heifs gesättigten Lösung beim Erkalten, noch aus der stark verdünnten beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure schied sich eine Spur von Krystallen ab. Immer wurde dasselbe dickflüssige Oel wieder erhalten. Die Quantität dieses Oeles war nicht unerheb-

lich; sie war beträchtlich gröfser, als die des Trinitromethyltoluols.

Es bleibt mir noch übrig, ein paar Worte über die Krystalle (C) zu sagen, welche beim Behandeln der zuerst abgeschiedenen Krystallmasse (A) mit Alkohol erhalten wurden. Sie besafsen, wie zu erwarten war, keinen constanten Schmelzpunkt, und wurden deshalb wiederholt aus einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge Alkohol umkrystallisirt, bis ihr Aussehen und ihr Schmelzpunkt sich durch ferneres Umkrystallisiren nicht mehr änderte. So wurden schliefslich farblose, gut ausgebildete blätterige Krystalle erhalten, welche im Aussehen eben so sehr verschieden vom Trinitro-Isoxylol, wie vom Trinitro-Methyltoluol waren, und deren constanter Schmelzpunkt 129,5° noch fast 10° niedriger lag, als der des Trinitro-Methyltoluols. Da die abweichenden Eigenschaften dieses Körpers durch die Beimengung einer kleinen Menge von Dinitroverbindung bewirkt sein konnten, habe ich ihn von Neuem längere Zeit mit Salpeter-Schwefelsäure behandelt und nachher wieder verschiedene Male aus Alkohol umkrystallisirt. Weder die Form, noch der Schmelzpunkt der Verbindung hatte sich dadurch im Geringsten verändert.

Die Analyse ergab die Formel $C^8H^7(NO^2)^3$.

0,200 Grm. gaben 0,2885 CO^2 = 0,07868 C, und 0,0582 H^2O = 0,00647 H.

	Berechnet		Gefunden
C^8	96	39,83	39,34
H^7	7	2,90	3,23
$3\,(NO^2)$	138	57,27	—
	241	100,00.	

Da diese Krystalle alle Eigenschaften einer reinen chemischen Verbindung besafsen, so hielt ich sie anfänglich für die Trinitroverbindung einer dritten Modification des Dimethyl-

benzols, und um sie noch besser als solche zu characterisiren, wollte ich sie in bekannter Weise mit Schwefelammonium in Amidoverbindungen verwandeln. Dadurch erhielt ich aber keine neue Verbindung, sondern neben einer braunen theerigen Masse lange rothe Nadeln, die bei 213° schmolzen und alle Eigenschaften des Diamidonitro-Isoxylols besafsen. Die bei 129,5° schmelzenden Krystalle mufsten demnach noch Trinitro-Isoxylol enthalten. Sie verhielten sich bei der Reduction genau so, wie ein Gemenge von Trinitro-Isoxylol und Trinitro-Methyltoluol; denn die letztere Verbindung liefert, wie ich früher (diese Annalen CXLVII, 24) mitgetheilt habe, beim Behandeln mit Schwefelammonium keine gut characterisirte Base, sondern braune harzige Producte. — Jeder Zweifel an der Natur dieser bei 129,5° schmelzenden Verbindung wurde aber dadurch beseitigt, dafs es mir gelang, sie künstlich darzustellen. Zu dem Ende wurde ein Gemenge von 3 Th. reinem Trinitro-Isoxylol mit 1 Th. reinem Trinitro-Methyltoluol in derselben Weise, wie oben die Krystallmasse (A) behandelt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus zur vollständigen Lösung nicht ausreichenden Mengen von Alkohol wurde kein reines Trinitro-Methyltoluol, sondern die bei 129,5° schmelzenden blätterigen Krystalle erhalten. Das Aussehen sowohl, wie der ganz constante Schmelzpunkt dieser Krystalle macht es unwahrscheinlich, dafs sie ein einfaches Gemenge sind; sie deuten vielmehr darauf hin, dafs die beiden isomerischen Verbindungen die Fähigkeit besitzen, sich in einem bestimmten Verhältnifs zu einer losen, aber krystallisirenden Verbindung zu vereinigen. Eine ganz ähnliche Erscheinung haben bekanntlich Kolbe und Lautemann *) bei einer Mischung von Benzoësäure und Zimmtsäure in einem bestimmten Verhältnifs beobachtet.

*) Diese Annalen CXIX, 140.

Das Xylol von Marquart gab, als es genau in derselben Weise behandelt wurde, im Wesentlichen dasselbe Resultat. Allerdings gelang es mir nicht, aus dem Producte ganz reines Trinitro-Methyltoluol vom Schmelzpunkt 137° abzuscheiden; aber ich erhielt eine sehr ansehnliche Menge von der bei 129,5° schmelzenden gemischten Verbindung.

Diese Versuche führen also zu demselben Resultate, wie die obigen Oxydationsversuche; sie beweisen mit unzweifelhafter Gewifsheit, dafs das sogenannte Xylol im Wesentlichen ein Gemenge von Isoxylol mit Methyltoluol ist, in welchem der erstere Kohlenwasserstoff bei Weitem vorherrscht; sie zeigen aber auch zugleich noch deutlicher als die Oxydationsversuche, dafs diesen beiden Kohlenwasserstoffen noch andere unbekannte in ziemlich grofser Quantität beigemengt sind; denn die aus den letzten Mutterlaugen erhaltenen flüssigen Nitroverbindungen, welche selbst nach sechstägigem Behandeln mit dem concentrirtesten Säuregemisch noch flüssig blieben, können weder Derivate des Isoxylols, noch des Methyltoluols sein.

Ein Xylol mit den von Beilstein und dessen Schülern angegebenen Eigenschaften existirt demnach nicht. Die von Beilstein beschriebenen festen Substitutionsproducte sind Derivate des Isoxylols, die flüssigen unzweifelhaft Gemenge, die Oxydationsproducte (Toluylsäure und Terephtalsäure) dagegen Derivate des Methyltoluols. Auf den ersten Blick mufs es etwas auffällig erscheinen, dafs Beilstein die Substitutionsproducte des einen Kohlenwasserstoffs und die Oxydationsproducte des anderen ganz übersehen hat; aber es läfst sich leicht nachweisen, dafs dieser Chemiker, der das Xylol für ein bestimmtes chemisches Individuum hielt, die von ihm beschriebenen Resultate erhalten mufste. Die Substitutionsproducte wurden durch Umkrystallisiren gereinigt und die Mutterlaugen nicht weiter berücksichtigt. Dadurch mufsten

die schwerlöslichsten Verbindungen, das sind die Isoxylol-Derivate, in reinem Zustande erhalten werden, während die leichter löslichen und in weit geringerer Menge vorhandenen Methyltoluol-Derivate in den Mutterlaugen bleiben mufsten. Bei den Oxydationsversuchen hätte die Isophtalsäure ganz unmöglich übersehen werden können, wenn diese Versuche in der oben beschriebenen Weise ausgeführt und eine bestimmte, wenn auch nur sehr kleine Menge von Xylol *vollständig* oxydirt wäre; aber Beilstein behandelte, wie aus seinen Angaben *) ersichtlich, eine sehr grofse Menge von Xylol (100 Grm.) auf einmal mit einer unzureichenden Menge von Chromsäure, destillirte dann den unangegriffenen Kohlenwasserstoff ab und berücksichtigte diesen nicht weiter. Unter diesen Umständen mufste vorzugsweise die aus dem am Leichtesten oxydirbaren Kohlenwasserstoff entstehende Säure gebildet werden. Wie ich nun früher **) schon hervorgehoben habe, wird das Isoxylol nur sehr langsam und viel langsamer als das Methyltoluol von der Chromsäure angegriffen. Beilstein's Oxydationsproduct mufste demnach nothwendig zum gröfsten Theil aus Terephtalsäure bestehen, und wenn derselben auch anfänglich noch etwas Isophtalsäure beigemengt war, so mufste diese Säure, da sie in Wasser viel leichter löslich ist, doch bei der von Beilstein angewandten Reinigungsmethode vollständig verloren gehen.

Diese Resultate der Versuche von Beilstein brachten mich auf den Gedanken, ob man seine Oxydationsmethode nicht mit Vortheil anwenden könne, um das Methyltoluol aus dem Xylol zu entfernen, und so reines oder wenigstens annähernd reines Isoxylol zu erhalten. Ein directer Versuch ergab jedoch kein sehr günstiges Resultat. 10 Grm. constant

*) Diese Annalen CXXXIII, 41.

**) Daselbst CXLVIII, 11.

siedendes Xylol (von Trommsdorff) wurden mit 30 Grm. saurem chromsaurem Kalium und der entsprechenden Menge Schwefelsäure und Wasser 9 Stunden gekocht, dann der unangegriffene Kohlenwasserstoff abdestillirt, die gebildeten Säuren abfiltrirt und wie oben angegeben untersucht. Beide Säuren waren in annähernd gleicher Menge vorhanden. Der wiedergewonnene Kohlenwasserstoff (7 Grm.) wurde von Neuem in derselben Weise behandelt und das Kochen 18 Stunden fortgesetzt. Die gebildete Säure bestand vorherrschend aus Isophtalsäure, liefs aber sogar noch beim Lösen in siedendem Wasser einen Rückstand von Terephtalsäure. Bei dieser Operation waren noch 4 Grm. Kohlenwasserstoff unoxydirt geblieben. Diese wurden wieder 18 Stunden in derselben Weise behandelt, wobei noch immer eine, wenngleich nicht sehr bedeutende Menge von Terephtalsäure entstand. Erst als die bei diesem dritten Versuche noch unangegriffen gebliebenen $2^1/_2$ Grm. Kohlenwasserstoff nochmals oxydirt wurden, erhielt ich eine Isophtalsäure, die keine, oder doch nur eine kaum nachweisbare Spur von Terephtalsäure mehr enthielt.

Ich brauche wohl kaum noch zu erwähnen, dafs sich jetzt die früher höchst auffälligen und kaum glaublichen Ergebnisse meiner Untersuchungen über das Methyltoluol und das Isoxylol auf die allereinfachste Weise erklären. Nach der Theorie von Kekulé können drei isomere Modificationen des Dimethylbenzols existiren. Davon sind bis jetzt nur zwei bekannt *), und diese beiden Modificationen liefern ganz verschiedene Substitutions- und Oxydationsproducte. Das Isoxylol gehört der Metareihe (1 : 3) an; denn es entsteht aus dem Mesitylen durch Wegnahme eines Methylatoms, und im

*) Die dritte Modification, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin, werde ich in kurzer Zeit näher beschreiben.

Mesitylen sind die drei Methylatome höchst wahrscheinlich abwechselnd (1 : 3 : 5) gestellt. Man könnte es demnach *Metaxylol* nennen. Dem Methyltoluol kommt dann der Name *Paraxylol* zu, denn es gehört unzweifelhaft der Parareihe (1 : 4) an, weil das zweite Methylatom an der Stelle steht, die im Bromtoluol vom Brom eingenommen wird und das Bromtoluol bei der Oxydation Parabrombenzoësäure (Hübner) liefert. Die neueren Untersuchungen von Hübner und Wallach*), von Körner**) und von Rosenstiehl***) machen es sehr wahrscheinlich, dafs sich bei der Einwirkung von Brom auf Toluol neben dem festen Parabromtoluol noch kleine Mengen isomerischer Substitutionsproducte bilden. Da diese offenbar auch in dem von mir benutzten, nur durch fractionirte Destillation gereinigten Bromtoluol enthalten waren, so kann man zu der Annahme geführt werden, dafs auch das Methyltoluol kein reines Paraxylol sei, sondern noch kleine Mengen von Meta- oder Orthoxylol beigemengt enthalte. Was das Metaxylol (Isoxylol) anbetrifft, so mufs ich dieser Annahme jedoch auf das Entschiedenste widersprechen. Wenn auch nur sehr kleine Mengen von diesem Kohlenwasserstoff vorhanden wären, so hätte ich diese bei der sehr genauen Untersuchung der Substitutionsproducte doch nicht übersehen können, da ja die Substitutionsproducte des Metaxylols schwerer löslich sind und ich bei meinen ersten Untersuchungen gerade diese zu finden hoffte. Dagegen will ich nicht in Abrede stellen, dafs das Methyltoluol vielleicht etwas von der dritten Modification, dem Orthoxylol, enthalten kann; aber wenn dieses der Fall ist, so mufs jedenfalls die Quantität dieser Verunreinigung so gering sein, dafs sie keinen

*) Zeitschrift für Chemie, N. F., V, 138.

**) Compt. rend. LXIX, 475.

***) Daselbst LXIX, 469.

weiteren Einflufs ausübt. Die von mir beschriebenen Abkömmlinge des Methyltoluols sind unzweifelhaft reine Derivate des Paraxylols.

Zum Schlufs möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dafs, nachdem das Xylol als ein Gemenge erkannt ist, eine Revision der meisten früheren Arbeiten über die Abkömmlinge desselben nothwendig geworden ist. Schon in der vorläufigen Mittheilung über diese Versuche *) sprach ich die Ansicht aus, dafs die aus den Substitutionsproducten durch Oxydation erhaltenen Paranitro-, Parachlor-, Paradichlor-, Parabromtoluylsäuren u. s. w. gar keine Substitutionsproducte der wahren Toluylsäure, sondern einer mit dieser isomeren Säure seien, und für die sogenannte Parabromtoluylsäure ist dieses seitdem durch die Versuche von Ahrens **) mit Sicherheit nachgewiesen. Die als Xylolschwefelsäure, Xylolsulfochlorid, xylolschweflige Säure, Xylylsulfhydrat u. s. w. beschriebenen Verbindungen sind höchst wahrscheinlich, wie alle flüssigen Producte aus dem Xylol, Gemenge. Ich möchte damit zugleich im Interesse der Wissenschaft den Wunsch verbinden, dafs mit dem Xylol nicht mehr in der bisherigen Weise fortgearbeitet werde. Arbeiten, wie z. B. noch die ganz neuerdings publicirten mühevollen Untersuchungen von Pieper „über die Amine des Xylylalkohols" ***) können nicht von grofsem Werthe für die Wissenschaft sein, weil man keine Garantie für die Reinheit der Verbindungen hat, und selbst wenn dieses der Fall wäre, man nicht weifs, von welchem Kohlenwasserstoff dieselben sich ableiten. In allen von mir untersuchten Xylolsorten war das Metaxylol (Isoxylol) in sehr vorherrschender

*) Zeitschrift für Chemie, N. F., V, 21.

**) Daselbst V, 102.

***) Diese Annalen CLI, 129.

Menge vorhanden; aber es ist kein Grund zu der Annahme vorhanden, dafs dieses in allen Xylolsorten überhaupt der Fall ist. Wie wenig man aber, ganz abgesehen hiervon, zu dem Rückschlufs berechtigt ist, dafs aus diesem Grunde auch die aus dem Xylol erhaltenen Derivate im Wesentlichen Metaxylolverbindungen sind, das zeigt so recht deutlich die Thatsache, dafs Beilstein bei der Untersuchung der Oxydationsproducte aus einem vorherrschend Metaxylol enthaltenden Gemenge gerade nur die des Paraxylols erhielt und die des Metaxylols übersah.

Bei einem Theile dieser Arbeit, namentlich bei der Untersuchung der Substitutionsproducte, hat mir Herr Henry E. Storrs aus Nordamerika eine sehr werthvolle Hülfe geleistet, wofür ich demselben zu grofsem Danke verpflichtet bin.

Göttingen, September 1869.

Ueber die Isophtalsäure und einige ihrer Derivate;

von *Henry E. Storrs* und *Rudolph Fittig*.

Bei den in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Versuchen wurde eine ziemlich grofse Menge von unreiner Isophtalsäure gewonnen. Wir haben diese, wie dort (S. 268 f.) angegeben, zuerst in siedendem Wasser gelöst, um die Hauptmenge der Terephtalsäure zu entfernen, dann das Baryumsalz dargestellt, dieses durch Umkrystallisiren aus Wasser von jeder Spur von terephtalsaurem Baryum befreit und schliefslich die mit Salzsäure gefällte Säure noch aus Alkohol umkrystallisirt. Die so gereinigte Säure war vollkommen frei von Terephtalsäure; sie löste sich vollständig

in siedendem Wasser und krystallisirte daraus beim Erkalten in den für die Isophtalsäure so characteristischen zolllangen haarfeinen Nadeln. Sie wurde zu den folgenden Versuchen benutzt.

In Betreff der Eigenschaften der Isophtalsäure haben wir den früheren Angaben *) kaum Etwas hinzuzufügen. Ihre Löslichkeitsverhältnisse in Wasser stellen sie in die Mitte zwischen Phtalsäure und Terephtalsäure. Sie ist sehr viel schwerer löslich als jene, aber sehr viel leichter als diese. 1 Th. Isophtalsäure erfordert zur Lösung 460 Th. siedenden Wassers und 7800 Th. von 25°.

Isophtalsäure-Aethyläther, $C^6H^4\begin{cases}CO(C^2H^5)O\\CO(C^2H^5)O\end{cases}$. Eine Lösung von Isophtalsäure in absolutem Alkohol wurde in der Kälte mit Salzsäure vollständig gesättigt, darauf eine halbe Stunde am aufwärts gerichteten Kühler auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten mit Wasser versetzt. Es schied sich ein dickflüssiges Liquidum ab, welches, nachdem es sich klar abgesetzt hatte, von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, mit kohlensaurem Natrium und Wasser gewaschen, dann über Schwefelsäure getrocknet und schliefslich durch Destillation vollständig gereinigt wurde.

I. 0,2232 Grm. gaben 0,5305 CO^2 = 0,14468 C, und 0,1269 H^2O = 0,0141 H.

II. 0,2655 Grm. gaben 0,6383 CO^2 = 0,1740 C, und 0,1526 H^2O = 0,0169 H.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C^{12}	144	64,86	64,82	65,53
H^{14}	14	6,30	6,31	6,36
O^4	64	28,84	—	—
	222	100,00.		

*) Diese Annalen CXLVIII, 12.

Der Isophtalsäureäther ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit von schwachem, angenehmem Geruch. Er ist schwerer als Wasser, siedet ohne Zersetzung bei ungefähr 285° und erstarrt bei 0° zu einer blendend weifsen, strahlig-krystallinischen Masse. Er unterscheidet sich sehr wesentlich vom isomeren Terephtalsäureäther, den Warren de la Rue und H. Müller*) als eine feste, gut krystallisirende, bei 44° schmelzende Substanz erhielten. Gröfsere Aehnlichkeit zeigt er mit dem Phtalsäureäther, der nach Graebe und Born**) eine bei 288° (corr. 295°) siedende Flüssigkeit ist.

Nitro-Isophtalsäure, $C^6H^3(NO^2)\left\{\begin{matrix}COHO\\COHO\end{matrix}\right.$. Rauchende Salpetersäure ist in der Kälte fast ohne Einwirkung auf die Isophtalsäure, beim Erhitzen löst sie sie allmälig auf, aber ohne sie sofort in Nitrosäure zu verwandeln; denn wenn man die Flüssigkeit, sobald vollständige Lösung stattgefunden hat, in Wasser giefst, scheidet sich ein reichlicher flockiger Niederschlag ab, welcher unveränderte Isophtalsäure ist. Um die Nitrosäure zu erhalten, mufs man die Lösung noch so lange zum gelinden Sieden erhitzen, bis eine in Wasser gegossene Probe keinen Niederschlag mehr abscheidet. In der Regel war dazu ein 3 bis 4stündiges Erwärmen erforderlich; dann wird die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet und der Rückstand mehrmals aus einer kleinen Menge heifsen Wassers umkrystallisirt. Besser jedoch ist es, die rohe Säure zuerst in das ziemlich schwer lösliche Calciumsalz zu verwandeln und sie aus diesem durch Salzsäure wieder abzuscheiden.

---

*) Diese Annalen CXXI, 89, und Schwanert, diese Annalen CXXXII, 257.

**) Diese Annalen CXLII, 344.

I. 0,2323 Grm. bei 150° getrocknet gaben 0,3899 CO^2 = 0,1063 C, und 0,054 H^2O = 0,006 H.

II. 0,2027 Grm. gaben 0,3422 CO^2 = 0,0933 C, und 0,0445 H^2O = 0,0049 H.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C^8	96	45,50	45,77	46,02
H^5	5	2,37	2,58	2,43
N	14	6,63	—	—
O^6	96	45,50	—	—
	211	100,00.		

Die Nitro-Isophtalsäure krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in grofsen dünnen glänzenden und völlig farblosen Blättchen, die sehr grofse Aehnlichkeit mit der aus Wasser krystallisirten reinen Benzoësäure zeigen. Sie ist in Alkohol und in siedendem Wasser aufserordentlich leicht, in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, und schmilzt unter geringer Bräunung bei 248 bis 249°. Diese Eigenschaften unterscheiden sie scharf von der Nitro-Terephtalsäure, die in blumenkohlartigen Aggregaten krystallisirt *), und von der Nitro-Phtalsäure, welche blafsgelbe, bei 208 bis 209° schmelzende Prismen bildet **).

Neben dieser Nitro-Isophtalsäure entsteht gleichzeitig eine kleine Menge einer anderen, in Wasser leichter löslichen und in concentrisch gruppirten Prismen krystallisirenden Säure,

---

*) Warren de la Rue und H. Müller, diese Annalen CXXI, 90. Da diese Chemiker den Schmelzpunkt der Nitro-Terephtalsäure nicht angeben und dieselbe überhaupt nur sehr kurz beschreiben, haben wir des besseren Vergleiches wegen sie nochmals dargestellt. Sie läfst sich in derselben Weise wie die Nitro-Isophtalsäure gewinnen, und es ist nicht nöthig, dazu ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure anzuwenden. Ihre Löslichkeitsverhältnisse sind ungefähr dieselben, wie die der Nitro-Isophtalsäure. Wir erhielten sie aus Wasser auch nur in blumenkohlähnlichen Krystallmassen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 259°.

**) Faust, Zeitschrift für Chemie, N. F., V, 108.

die beim Umkrystallisiren aus Wasser in der Mutterlauge bleibt und die ein viel leichter lösliches Calciumsalz giebt. Wir haben diese Substanz nur in sehr kleiner Menge erhalten, und können deshalb über ihre Natur nichts Näheres angeben. Möglicherweise ist sie eine isomere Verbindung. Ihr Schmelzpunkt liegt 10 bis 15^0 niedriger als der der Nitro-Isophtalsäure.

Nitro-isophtalsaures Calcium, $C^8H^3(NO^2)O^4 . Ca + 3^1/_2 H^2O$, wurde dargestellt durch Kochen einer verdünnten Lösung der Säure mit gepulvertem Kalkspath bis zur neutralen Reaction. Dabei scheidet sich, wenn die Lösung nicht sehr stark verdünnt ist, ein Theil des Salzes ab, und man mufs deshalb den Rückstand wiederholt mit Wasser auskochen. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem und krystallisirt in warzigen Aggregaten, die zuerst und namentlich, wenn die Lösung im Dunkeln erkaltet ist, fast vollständig farblos sind, am Licht aber rasch eine röthliche Farbe annehmen.

I. 0,239 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 150^0 0,0467 H^2O und gaben 0,0428 CaO = 0,03057 Ca.

II. 0,3156 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 150^0 0,0608 H^2O und gaben 0,0567 CaO = 0,0405 Ca.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
$C^8H^3(NO^2)O^4$	209	66,99	—	—
Ca	40	12,82	12,79	12,83
$3^1/_2 H^2O$	63	20,19	19,54	19,27
	312	100,00.		

Nitro-isophtalsaures Baryum, $C^8H^3(NO^2)O^4 . Ba + 2^1/_2 H^2O$. Dieses Salz wurde auf dieselbe Weise wie das Calciumsalz dargestellt. Es ist in Wasser noch schwerer löslich als dieses, und krystallisirt aus der heifsen Lösung in schönen glänzenden Nadeln, die sich fest an den Boden und die Wände des Krystallisationsgefäfses ansetzen. Gegen das Licht ist es noch

empfindlicher, als das Calciumsalz. Farblos, oder doch nahezu farblos erhält man es nur, wenn man die heifse Lösung im Dunkeln krystallisiren läfst. Im Lichte, selbst im gewöhnlichen zerstreuten Tageslichte, färben sich die Krystalle in sehr kurzer Zeit schön rosenroth, während die darüber befindliche Lösung farblos bleibt.

0,3081 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 150° 0,036 H^2O und gaben 0,1826 $BaSO^4$ = 0,1074 Ba.

	Berechnet		Gefunden
$C^8H^3(NO^2)O^4$	209	53,45	—
Ba	137	35,04	34,86
$2^1/_2H^2O$	45	11,51	11,68
	391	100,00.	

Nitro-Isophtalsäure-Aethyläther, $C^8H^3(NO^2)O^4 . (C^2H^5)^2$. Eine in der Kälte mit Salzsäuregas gesättigte Lösung von Nitro-Isophtalsäure in absolutem Alkohol wurde eine halbe Stunde am Rückflufskühler erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrte die klare, aber augenscheinlich übersättigte Lösung auf Zusatz eines einzigen Tropfens Wasser sofort zu einem Krystallbrei. Dieser wurde abfiltrirt und abgeprefst, dann mit kohlensaurem Natrium und Wasser gewaschen und schliefslich aus Alkohol umkrystallisirt.

0,2826 Grm. gaben 0,5576 CO^2 = 0,15207 C, und 0,1242 H^2O = 0,0138 H.

	Berechnet		Gefunden
C^{12}	144	53,93	53,81
H^{13}	13	4,87	4,88
N	14	5,24	—
O^6	96	35,96	—
	267	100,00.	

Der Nitro-Isophtalsäureäther ist in heifsem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol und in Wasser sehr wenig löslich. Wegen seiner grofsen Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden, ist es schwer, ihn in grofsen, gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten. Die Lösung in heifsem Alkohol bleibt nach dem

Erkalten in der Regel noch mehrere Stunden klar, und dann erstarrt sie ganz plötzlich zu einem äufserst voluminösen, aus sehr feinen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Nur aus sehr stark verdünnter alkoholischer Lösung haben wir einmal lange farblose und durchsichtige, gut ausgebildete Prismen erhalten. Er schmilzt bei 83,5° und färbt sich nicht am Lichte.

Amido-Isophtalsäure, $C^6H^3(NH^2)\left\{\begin{matrix}COHO\\COHO\end{matrix}\right.$. Die Nitro-Isophtalsäure wird beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure aufserordentlich leicht zu Amidosäure reducirt. Man braucht das Gemisch nur ganz gelinde zu erwärmen, so tritt eine ziemlich heftige Reaction ein, die von selbst, ohne weitere Zufuhr von Wärme, fortschreitet und in wenig Augenblicken ihr Ende erreicht. Um die freie Säure zu erhalten, wurde die vom Zinn abgegossene Lösung auf dem Wasserbade verdunstet, der Rückstand in Wasser wieder gelöst und das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Beim Verdunsten des Filtrates vom Schwefelzinn blieb das salzsaure Salz der Amidosäure fast farblos zurück. Es wurde wieder in Wasser gelöst, zu der klaren Lösung kohlensaures Natrium in geringem Ueberschufs und darauf Essigsäure gesetzt. Die Amidosäure schied sich fast sofort als ein krystallinisches Pulver ab, welches beim Erwärmen sich wieder löste und nachher in dicken harten Prismen auskrystallisirte. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser wurde sie gereinigt.

Man kann auch die Lösung des salzsauren Salzes mit essigsaurem Kupfer versetzen und den in Wasser ganz unlöslichen Niederschlag des Kupfersalzes in siedendem Wasser suspendiren und mit Schwefelwasserstoff zerlegen; allein diese Methode ist zeitraubender und weniger zu empfehlen, weil das Kupfersalz nur äufserst schwierig von Schwefelwasserstoff vollständig zersetzt wird.

0,2175 Grm. der bei 130° getrockneten Säure gaben 0,423 CO^2 = 0,11536 C, und 0,0759 H^2O = 0,00843 H.

	Berechnet		Gefunden
C^8	96	53,04	53,04
H^7	7	3,87	3,87
N	14	7,73	—
O^4	64	35,36	—
	181	100,00.	

Die Amido-Isophtalsäure krystallisirt aus siedendem Wasser in fast farblosen glänzenden Blättern, aus Essigsäure enthaltenden Lösungen und aus Alkohol in Prismen. Am Lichte färbt sie sich bräunlich. In kaltem Wasser und kaltem Alkohol ist sie sehr wenig löslich, leichter löst sie sich darin beim Kochen auf; aber sie ist in beiden Lösungsmitteln sehr viel schwieriger löslich, als die Nitrosäure. Ihr Schmelzpunkt liegt über 300° und konnte nicht genau bestimmt werden. Bei vorsichtigem Erhitzen in einer Röhre sublimirt sie unter theilweiser Zersetzung in nadelförmigen Krystallen; bei raschem Erhitzen schmilzt sie und stöfst dann weifse Dämpfe aus, welche den characteristischen Geruch des Anilins besitzen und sich in den kälteren Theilen der Röhre zu gelb gefärbten, stark alkalisch reagirenden Oeltropfen verdichten. Die Zersetzung erfolgt demnach augenscheinlich nach der Gleichung

$$C^6H^3(NH^2)\begin{cases}COHO\\COHO\end{cases} = C^6H^5(NH^2) + 2\,CO^2.$$

Die Amido-Isophtalsäure verbindet sich mit Säuren und Basen zu sehr beständigen Salzen, die durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt werden.

Salzsaure Amido-Isophtalsäure, $C^8H^5(NH^2)O^4 . HCl + H^2O$. Das Salz ist in reinem Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich erst aus der sehr stark concentrirten Lösung in strahlig-vereinigten kleinen Krystallen ab. Aus verdünnter Salzsäure krystallisirt es in langen nadelförmigen Prismen.

Es ist fast unlöslich in concentrirter Salzsäure und scheidet sich auf Zusatz dieser Säure zu der wässerigen Lösung nach wenig Augenblicken fast vollständig in farblosen, aber schwach gelblich gefärbten Blättchen ab. Das so bereitete Salz wurde zwischen Papier stark abgeprefst und dann durch längeres Stehen neben Schwefelsäure und Aetzkalk von anhängendem Wasser und Salzsäure befreit.

0,2608 Grm. verloren bei 100° 0,0198 H^2O und gaben 0,1605 AgCl = 0,04082 ClH.

	Berechnet		Gefunden
$C^8H^5(NH^2)O^4$	181	76,85	—
HCl	36,5	15,50	15,65
H^2O	18	7,65	7,59
	235,5	100,00.	

Die Analyse zeigt, dafs das Salz selbst bei 100° noch keine Salzsäure verliert. Diese Beständigkeit ist sehr auffallend. Wenn man bedenkt, dafs die Salze sehr vieler einbasischen Amidosäuren, wie z. B. die der Amidomesitylensäure, schon beim Kochen ihrer wässerigen Lösung und zumal bei 100° Säure verlieren, so hätte man erwarten sollen, dafs durch die Anwesenheit von zwei Carboxylatomen die basischen Eigenschaften der Amidosäure noch mehr geschwächt sein würden.

Schwefelsaure Amido-Isophtalsäure, $[C^8H^5(NH^2)O^4]^2H^2SO^4 + H^2O$. Man erhält dieses Salz leicht durch Behandlung der freien Amidosäure oder des salzsauren Salzes mit verdünnter Schwefelsäure, Eindampfen und Umkrystallisiren der ausgeschiedenen Krystalle aus Wasser. Es ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in fast farblosen, concentrisch gruppirten Prismen.

0,1731 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 100° 0,0065 H^2O und gaben 0,0853 $BaSO^4$ = 0,03587 H^2SO^4.

	Berechnet		Gefunden
$2[C^8H^4(NH^2)O^4]$	362	75,73	—
H^2SO^4	98	20,50	20,72
H^2O	18	3,77	3,75
	478	100,00.	

Amido-isophtalsaures Kupfer. — Auf Zusatz von essigsaurem Kupfer zu der Lösung der salzsauren Amidosäure entsteht ein sehr lebhaft grün gefärbter, dem Scheele'schen Grün sehr ähnlicher, in Wasser unlöslicher Niederschlag, welcher im Wesentlichen das saure Salz $[C^8H^4(NH^2)O^4]^2Cu$ zu sein scheint. Es ist jedoch schwer, Niederschläge von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Vier Analysen von Niederschlägen von verschiedenen Darstellungen ergaben nach dem Trocknen bei 180°, bei welcher Temperatur das Salz noch keine Zersetzung zu erleiden scheint, einen Kupfergehalt von 12,1 bis 17,3 pC. Die obige Formel verlangt 14,07 pC. Cu.

Man ersieht aus diesen Versuchen, dafs die Isophtalsäure eine beständigere Säure als die Phtalsäure ist; denn die Nitrophtalsäure geht bei gleicher Behandlung nicht in die entsprechende Amidosäure über, sondern zerfällt in Amidobenzoësäure und Kohlensäure *).

Göttingen, September 1869.

---

*) Faust, Zeitschrift für Chemie, N. F., V, 335.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Strecker.

Ueber Amidodicyansäure;

von Dr. *Florentin Hallwachs.*

Das Melamin liefert beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure (wahrscheinlich auch mit Alkalien) eine Reihe von Körpern, welche als Ammelin, Ammelid und Cyanursäure bekannt sind. Es tritt hierbei successive Ammoniak aus, indem für je ein Molecul desselben ein Molecul Wasser aufgenommen wird :

$$C_3N_6H_6 + H_2O - NH_3 = C_3N_5H_5O;$$
$$C_3N_5H_5O + H_2O - NH_3 = C_3N_4H_4O_2;$$
$$C_3N_4H_4O_2 + H_2O - NH_3 = C_3N_3H_3O_3.$$

Für das dem Melamin isomere Dicyandiamid ist dagegen eine Reihe analoger Producte bis jetzt noch nicht bekannt.

Von Herrn Prof. Strecker dazu aufgefordert, versuchte ich diese Lücke auszufüllen, und theile in Folgendem die gefundenen Resultate mit. Hierbei liefsen sich zwei, nach folgenden Gleichungen verlaufende Reactionen erwarten. Nämlich :

$$\underset{\text{Dicyandiamid}}{C_2N_4H_4} + H_2O - NH_3 = \underset{\text{Amidodicyansäure}}{C_2N_3H_3O}$$

und

$$\underset{\text{Amidodicyansäure}}{C_2N_3H_3O} + H_2O - NH_3 = \underset{\text{Dicyansäure.}}{C_2N_2H_2O_2}$$

Es ist mir bis jetzt nur gelungen, das Product der ersten Einwirkung, das ich seiner Stellung zwischen Dicyandiamid und Dicyansäure halber „*Amidodicyansäure*“ nennen will, darzustellen.

Ob durch energischere Einwirkung auch die zweite der oben gegebenen Gleichungen verwirklicht wird, mufs einst-

weilen unentschieden bleiben. Versuche, die in dieser Richtung gemacht wurden und deren Resultate weiter unten mitgetheilt werden sollen, stellen diefs jedoch sehr in Zweifel. Dagegen wurde von Pönsgen (diese Annalen CXXVIII, 345) durch Einwirkung von Aetzbaryt und Wasser bei 130° C., oder salpetriger Säure auf Cyancarbamid eine Dicyansäure erhalten. Das Cyancarbamid stellte Pönsgen durch längeres Erhitzen eines Gemenges von Harnstoff und Jodcyan auf 150° dar. Er erhielt hierdurch einen Körper, der sowohl in seinen Eigenschaften, als auch in seiner procentischen Zusammensetzung — mit Ausnahme des Stickstoffs — vollkommen mit dem Ammelid übereinstimmte. Da nun ferner die Entstehung letzteren Körpers bei der beschriebenen Darstellung des Cyanharnstoffs mehr als wahrscheinlich war, fühlte ich mich bewogen, die Versuche Pönsgen's zu wiederholen. Die von mir hierbei erhaltenen Resultate bestärken mich in der Ansicht, dafs der Cyanharnstoff nichts anderes als unreines Ammelid sei. Zur Bestätigung dieser Ansicht kochte ich das von mir erhaltene Product mit Salpetersäure. Zeigte nach längerem Kochen eine Probe, mit Ammoniak neutralisirt, keine Fällung des ursprünglichen Körpers mehr, so wurde erkalten gelassen. Hierbei schieden sich Krystalle ab, die sich in allen ihren Eigenschaften, namentlich aber in ihrem Verhalten zu ammoniakalischer Kupferlösung, als Cyanursäure erwiesen. Einen Zweifel über die Natur des von mir aus Harnstoff und Jodcyan erhaltenen Körpers kann ich hiernach nicht mehr haben. Ich gebe nun zu, dafs bei den verschiedenen Zersetzungen, die der Harnstoff bei mehr oder weniger abgeänderten Versuchsbedingungen erfährt, die Entstehung eines Cyanharnstoffs nach der von Pönsgen angegebenen Methode nicht in das Bereich des Unmöglichen gehört; eben so wird aber auch mir zugegeben werden müssen, dafs bei der auffallenden Uebereinstimmung in den

Eigenschaften des Ammelids und des Cyanharnstoffs Pönsgen's, letzterer Körper einer bestimmten Characterisirung bedarf, ehe er in die Zahl der wissenschaftlich festgestellten Körper aufgenommen werden kann. Dasselbe gilt von der Dicyansäure, die in ihren Eigenschaften die gröfste Aehnlichkeit mit der Cyanursäure zeigt.

Darstellung der Amidodicyansäure.

In einem Kolben kocht man Dicyandiamid so lange mit einer nicht zu verdünnten wässerigen Lösung von Aetzbaryt, bis eine herausgenommene Probe, mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd versetzt und erwärmt, nach dem Erkalten nicht mehr die für Dicyandiamid characteristischen Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd-Dicyandiamid absetzt. Es tritt diefs bei Anwendung von 20 bis 30 Grm. Dicyandiamid in der Regel nach Verlauf von drei bis vier Stunden ein.

Während dieser Zeit hat eine reichliche Ammoniakentwickelung stattgefunden und sich eine nicht unbedeutende Menge von kohlensaurem Baryt abgeschieden. Dieser rührt von einer weiteren Zersetzung eines Theils der schon entstandenen Amidodicyansäure her, in Folge deren auch die Ausbeute an letzterem Körper eine sehr geringe wird. Wir werden weiter unten (S. 297) Gelegenheit haben, hierauf zurückzukommen.

Ist alles Dicyandiamid zersetzt, so entfernt man durch Einleiten von Kohlensäure allen nicht in Verbindung getretenen Baryt, kocht zur Zerstörung des etwa entstandenen doppeltkohlensauren Baryts und filtrirt hierauf ab. Das Filtrat erwärmt man in einer Schale gelinde auf dem Wasserbade, und setzt so lange verdünnte Salpetersäure zu, bis eine dauernde, schwach saure Reaction eingetreten ist. Durch Zusatz von

salpetersaurem Silberoxyd entsteht alsdann ein weifser käsiger Niederschlag von amidodicyansaurem Silberoxyd, $C_2N_3H_2AgO$.

Die Analyse des mit heifsem Wasser gut ausgewaschenen und alsdann an der Luft getrockneten Niederschlages ergab folgende Resultate.

Eine abgewogene Menge zeigte bei 100 bis 120° C. keinen erheblichen Gewichtsverlust.

0,5263 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz hinterliefsen beim Glühen 0,2950 Silber, entsprechend 56,05 pC.

Die Formel $C_2N_3H_2AgO$ verlangt 56,25 pC. Silber.

Weitere analytische Versuche wurden mit dieser Substanz nicht ausgeführt, sondern diente hierzu die krystallisirte Modification des Silbersalzes, deren Darstellung und Eigenschaften wir später näher beschreiben werden. Hier sei nur erwähnt, dafs man sie durch Auflösen des amorphen Silbersalzes in verdünntem wässerigem Ammoniak und langsames Verdunsten dieser Lösung in kleinen farblosen Krystallen erhält, welche kein Krystallwasser enthalten.

Die Analyse dieser bei 100° getrockneten Substanz ergab :

I. 0,4123 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,2305 Silber.

0,5477 Grm. gaben 0,0700 Wasser und 0,2493 Kohlensäure.

0,4700 Grm. lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach dem Volum 84,5 CC. Stickstoff bei 8° C. und 758 MM. Barometerstand.

II. 0,8084 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,4530 Grm. Silber.

0,3497 Grm. gaben 0,0455 Wasser und 0,1575 Kohlensäure.

0,4524 Grm. lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach dem Volum 86,0 CC. Stickstoff bei 17° C. und 740 MM. Barometerstand.

Die Stickstoffbestimmung nach der Will-Varrentrapp'schen Methode zeigte sich hier als nicht anwendbar, indem nur ein Theil des Stickstoffs in Ammoniak verwandelt wird. Für dieselbe Substanz erhielt ich bei zwei Versuchen 19,23 pC. und 15,48 pC. Stickstoff, anstatt der erforderlichen 21,87 pC.

Aus den oben gegebenen Versuchsdaten berechnen sich nun folgende Procentgehalte, denen ich zum Vergleich die

nach der Formel $C_2N_3H_2AgO$ berechneten theoretischen Mengen beifüge:

	Berechnet nach der Formel $C_2N_3H_2AgO$		Gefunden I.	Gefunden II.
C_2	24	12,50	12,41	12,27
N_3	42	21,87	21,61	21,44
H_2	2	1,04	1,41	1,42
Ag	108	56,25	55,90	56,19
O	16	8,34	—	—

Die Ausbeute an amidodicyansaurem Silber ist nach dem beschriebenen Verfahren eine sehr geringe, und scheint diefs, wie schon früher erwähnt, an einer weitergehenden Zersetzung eines Theils der Amidodicyansäure zu liegen. Nachfolgende Versuche lassen es als sehr wahrscheinlich erscheinen, dafs bei dieser Zersetzung die Amidodicyansäure sich in Cyanamid und Cyansäure spaltet:

$$C_2N_3H_3O = CN_2H_2 + CNHO.$$

Das Cyanamid polymerisirt sich wieder zu Dicyandiamid, während die Cyansäure nach und nach in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt.

Dampft man nämlich die vom kohlensauren Baryt abfiltrirte Lösung, wie man sie nach der früher beschriebenen Weise erhält, auf dem Wasserbade ein, ohne mit Salpetersäure zu versetzen, so findet ein fortwährendes Ausscheiden von kohlensaurem Baryt statt. Es kann diefs nicht von dem amidodicyansauren Baryt herrühren; derselbe verträgt, wie ich mich durch den Versuch mit reinem Barytsalz überzeugt habe, das Eindampfen bis zur Syrupconsistenz. Ich suchte daher den Grund der erwähnten Erscheinung in der Anwesenheit von cyansaurem Baryt, was sich auch sofort als richtig zu erkennen giebt, wenn man die etwas concentrirte und vom ausgeschiedenen kohlensauren Baryt abfiltrirte Lösung mit verdünnter Salz- oder Salpetersäure versetzt. Es findet alsdann ein lebhaftes Aufbrausen statt, indem Kohlen

säure entweicht, die den characteristischen Geruch der Cyansäure besitzt. Freie Amidodicyansäure wird von verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure nur schwierig angegriffen.

Die hier angeführten Thatsachen scheinen mir daher das Entstehen von Cyansäure bei fortgesetzter Einwirkung von Barytlösung auf Dicyandiamid aufser allen Zweifel zu setzen.

Die Nachweisung des Cyanamids bietet auf den ersten Blick mehr Schwierigkeiten dar, da ja dasselbe bei seinem Entstehen in dem hier betrachteten Falle immer wieder mit Wasser und Ammoniak in Berührung kommt, Bedingungen, unter denen es bekanntlich sofort in Dicyandiamid übergeht. Die Leichtigkeit dieser Umwandlung scheint jedoch durch concentrirte Lösungen von Aetzbaryt oder Kali sehr vermindert zu werden.

Ich hatte nämlich in der Hoffnung, durch energischere Einwirkung die Dicyansäure zu erhalten, Dicyandiamid mit heifs gesättigter Barytlösung oder besser sehr concentrirter Kalilauge einige Zeit gekocht. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einer krystallinischen Masse, die in wenig Wasser gelöst geringe Mengen eines schwerlöslichen und Spuren eines unlöslichen Körpers zurückliefs. Die schwerlösliche Substanz wurde an ihrem Verhalten zu Salpetersäure, Schwefelsäure, Oxalsäure und salpetersaurem Silberoxyd als Melamin erkannt. Die Menge des in Wasser unlöslichen Körpers war zu gering, um entscheidende Reactionen damit vornehmen zu können.

Der in Lösung gegangene Theil wurde auf dem Wasserbade erwärmt und mit verdünnter Salpetersäure versetzt. Es entwickelte sich viel Kohlensäure, während zugleich der stechende Geruch nach Cyansäure auftrat. Die nach längerem Erwärmen deutlich sauer reagirende Flüssigkeit wurde nun mit Silberlösung versetzt, wodurch ein sehr geringer Niederschlag von amidodicyansaurem Silberoxyd entstand. Von

diesem wurde abfiltrirt und das noch überschüssige Silberlösung enthaltende Filtrat mit Ammoniak übersättigt. Es entstand sofort ein reichlicher gelber Niederschlag, welcher in allen seinen Eigenschaften dem von Geuther und Beilstein (diese Annalen CVIII, 99) beschriebenen Cyanamid-Silber gleicht. Er ist schwer löslich in Ammoniak, leicht löslich in Salpetersäure und wird aus dieser Lösung durch Ammoniak wieder gefällt.

Die Silberbestimmung des bei 110° C. getrockneten Niederschlags zeigte, von verschiedenen Darstellungen herrührend, folgende Procentgehalte an Silber :

81,20; 81,53; 81,91 und 83,06 pC.

Das Material zu der letzten der hier gegebenen Silberbestimmungen war durch mehrfaches Auflösen in Salpetersäure und Wiederfällen mit Ammoniak gereinigt worden.

Geuther und Beilstein fanden den Silbergehalt des Cyanamid-Silber zu 80,6 pC.; die Formel CN_2Ag_2 verlangt 84,37 pC. Silber. Trotz dieser Differenz zwischen dem berechneten und dem gefundenen Silbergehalt glauben die erwähnten Chemiker doch an der Formel CN_2Ag_2 festhalten zu müssen. Es ist hier nicht der Ort, diese Ansicht zu motiviren; für meinen Zweck war es genug, die Identität der von mir erhaltenen Silberverbindung mit der aus Cyanamid direct dargestellten zu beweisen. Zur gröfseren Sicherung dieser Thatsache zerlegte ich schliefslich etwas des von mir erhaltenen gelben Niederschlags in *Aether* suspendirt mit Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelsilber abfiltrirte Lösung hinterliefs nach dem Verdunsten des Aethers eine leicht zerfliefsliche Krystallmasse, welche vollkommen die Eigenschaften des Cyanamids besafs. In Wasser gelöst und nach Zusatz von etwas Ammoniak auf dem Wasserbade eingeengt, schieden sich nach dem Erkalten Krystalle aus,

die an ihrem Verhalten zu Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd leicht als Dicyandiamid erkannt wurden.

Durch energischere Einwirkung von Aetzbarytlösung oder Kalilauge auf Dicyandiamid gelingt es also nicht, die Dicyansäure zu erhalten, sondern es wird hierbei die Anfangs gebildete Amidodicyansäure gespalten in Cyanamid und Cyansäure. Gestützt auf die Thatsache und die bekannte Eigenschaft des Cyanamids, sich mit anderen Körpern mit grofser Leichtigkeit zu vereinigen, liefs sich die Synthese der Amidodicyansäure aus Cyanamid und Cyansäure mit einiger Bestimmtheit erwarten.

Der Versuch bestätigt diefs in der That auf das Vollkommenste.

Bringt man nämlich Cyanamid und cyansaures Kali in dem Gewichtsverhältnifs von 1 : 2 in wässeriger Lösung zusammen und läfst hierauf etwa 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur ruhig stehen, so ist nach Verlauf dieser Zeit alles Cyanamid als solches verschwunden. Die wässerige Lösung wird nun zur Zerstörung des noch vorhandenen überschüssigen cyansauren Kali's auf dem Wasserbade erwärmt und so lange mit verdünnter Salpetersäure versetzt, bis die Flüssigkeit eine bleibende saure Reaction angenommen hat. Auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd fällt ein reichlicher weifser Niederschlag, der sich als vollkommen identisch mit dem aus Dicyandiamid erhaltenen amidodicyansauren Silberoxyd erweist.

Die in der Folge beschriebenen Salze der Amidodicyansäure sind sowohl aus von Dicyandiamid herstammendem Silbersalz, als auch aus dem durch Synthese von Cyanamid und Cyansäure dargestellten Salz erhalten worden.

Die so auf verschiedenem Wege erhaltenen Salze erscheinen in ihren Eigenschaften vollkommen übereinstimmend. Ich

habe daher eine Analyse des auf vorerwähnte Art dargestellten Silbersalzes nicht für nöthig gehalten.

Was die Ausbeute dieser letzten Methode zur Darstellung der Amidodicyansäure betrifft, so ist dieselbe eine sehr befriedigende.

4 Grm. Cyanamid und 8 Grm. cyansaures Kali gaben 15 Grm. amidodicyansaures Silber; die theoretische Menge sollte 19 Grm. betragen.

Zu bemerken ist noch, dafs die Vereinigung von Cyanamid und Cyansäure sehr rasch erfolgt, wenn man beide trocken gemengt in einem passenden Gefäfse im Wasserbade erhitzt. Man mufs jedoch Sorge tragen, dafs die Temperatur nicht über 60° C. steigt. Bei höherer Temperatur tritt eine heftige Reaction ein, in Folge deren die Masse sich stark erhitzt, und eine bis jetzt noch nicht untersuchte Zersetzung derselben herbeigeführt wird.

Amidodicyansaures Silberoxyd, $C_2N_3H_2AgO$. — Das amidodicyansaure Silberoxyd stellt im gefällten Zustand ein weifses amorphes Pulver dar. Es ist unlöslich in kaltem und heifsem Wasser, schwer löslich in verdünnter Salpetersäure, dagegen leicht löslich in Ammoniak. Löst man es in kochender, nicht allzu verdünnter Salpetersäure auf, so findet unter Aufbrausen eine theilweise Zersetzung statt; die Hauptmenge des gelösten Salzes scheidet sich aber beim Erkalten als ein schweres krystallinisches Pulver ab. Kocht man dasselbe mit wenig Wasser aus, filtrirt ab und läfst das Filtrat erkalten, so erhält man — jedoch nicht immer — eine kleine Menge einer in langen farblosen Nadeln krystallisirenden Substanz. Dieselbe enthält keine Salpetersäure, kann also kein salpetersaurer Harnstoff sein, für welchen ich sie Anfangs hielt. Ihre wässerige Lösung mit Salzsäure versetzt giebt einen sehr geringen Niederschlag von Chlorsilber; weitere Reactionen

konnten wegen der geringen Menge, welche ich von dieser Substanz besafs, nicht vorgenommen werden. Das auf dem Filter zurückgebliebene Pulver wird zur vollständigen Reinigung mehrmals mit kochendem Wasser ausgewaschen. Eine abgewogene Menge der lufttrockenen Substanz zeigte bei 100 bis 110° getrocknet keinen erheblichen Gewichtsverlust.

0,2902 Grm. derselben Substanz lieferten 0,2148 AgCl. Hieraus berechnet sich ein Gehalt von 55,68 pC. Silber; die Formel $C_2N_3H_2AgO$ verlangt 56,25 pC. Ag.

Das erwähnte Pulver ist demnach amidodicyansaures Silber in einer krystallinischen Modification.

Ebenfalls krystallisirt erhält man das amidodicyansaure Silber beim langsamen Verdunsten seiner Lösung in verdünntem wässerigem Ammoniak. Es scheidet sich hierbei in Form von kleinen, glasglänzenden, farblosen Nädelchen ab, die meist zu einzelnen Büscheln gruppirt sind und beim Liegen an der Luft ihren Glanz und ihr durchsichtiges Aussehen behalten. Sie werden auf diese Art vollkommen rein erhalten, und wurden sie deshalb zu den zu Anfang mitgetheilten analytischen Bestimmungen verwendet (siehe S. 296).

Eine andere Silberverbindung der Amidodicyansäure, welche aber noch Ammoniak enthält, wird auf folgende Art erhalten. Mäfsig concentrirte Ammoniakflüssigkeit wird erwärmt, und dann so viel von dem amorphen Silbersalz zugesetzt, als noch mit Leichtigkeit aufgelöst wird. Läfst man alsdann die klare Lösung mehrere Tage an einem möglichst kühlen Orte stehen, so scheiden sich grofse, glänzende, tafelförmige Krystalle ab. Nimmt man sie aus der Flüssigkeit, so werden sie unter Entwickelung von Ammoniak trübe und zuletzt weifs und undurchsichtig. Eine Analyse derselben ist hierdurch aufserordentlich erschwert, und bin ich bis jetzt in dieser Beziehung noch nicht zu genügenden Resultaten

gekommen. Der verwitterte Rückstand ist reines amidodicyansaures Silberoxyd.

0,4700 Grm. desselben bei 100° getrocknet zeigten keinen Gewichtsverlust. Beim Glühen hinterblieben 0,2635 Ag, entsprechend 56,06 pC. Silber.

Amidodicyansaures Kupferoxyd, $C_2N_3H_2CuO + 2H_2O$. — Zur Darstellung dieses Salzes wurde das Silbersalz vermittelst einer mäfsig erwärmten neutralen Kupferchloridlösung zersetzt, die Flüssigkeit vom entstandenen Chlorsilber abfiltrirt und zum Krystallisiren hingestellt. Es schieden sich grofse himmelblaue Krystalle ab, die mit kaltem Wasser abgewaschen und zum Trocknen auf Fliefspapier gelegt wurden. Im Mörser zerrieben liefern sie ein hellblaues Pulver, das beim Trocknen bis zu 90° dunkelgrün wird, beim Erhitzen aber bis zu 100° sich unter Schwärzung zersetzt.

0,3943 Grm. verloren bis zu 90° erwärmt 0,0735 Wasser, entsprechend 18,64 pC. Die oben gegebene Formel verlangt 23,78 pC. Wasser. Nimmt man an, dafs beim Erwärmen bis zu 90° blofs drei Aequivalente Krystallwasser weggehen, so würde diefs 17,79 pC. entsprechen; das vierte Aequivalent scheint daher nur unter Zersetzung des Salzes zu entweichen.

Die Formel $C_2N_3H_2CuO + 2H_2O$ ist durch folgende Analysen gefunden worden, und zwar sind die unter I. gegebenen mit einem Material gemacht worden, dessen Säuregehalt von der Zersetzung des Dicyandiamids mit Aetzbaryt herstammt, während das Material zu der Analyse unter II. sich von der synthetischen Darstellung mittelst Cyanamid und cyansaurem Kali ableitet. Für I. und II. wurde jedesmal lufttrockene Substanz verwendet.

I. 0,4403 Grm. lieferten 0,1133 Kupferoxyd.
0,3943 Grm. gaben ebenso 0,1018 Kupferoxyd.
0,3275 Grm. gaben 0,0130 Wasser und 0,1875 Kohlensäure.

II. 0,4435 Grm. lieferten 0,1150 Kupferoxyd.

Hieraus berechnet sich :

	Nach der Formel $C_2N_3H_2CuO + 2H_2O$		Gefunden I.		II.
C_2	24	15,80	15,60	—	—
N_3	42	—	—	—	—
H_6	6	3,96	4,27	—	—
Cu	31,7	20,89	20,55	20,61	20,70
O_3	48	—	—	—	—

Die Krystalle sind schwer löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in der Wärme. Erhitzt man eine Lösung derselben zum Sieden, so scheidet sich ein unlösliches dunkelgrünes Pulver aus. Dasselbe zeigt bei 100° getrocknet einen erheblichen Gewichtsverlust; höher erhitzt färbt es sich dunkeler und bei 120° wird es unter Schwärzung zersetzt. Obgleich sich hieraus ergiebt, dafs die Substanz wasserhaltig ist, so läfst sich doch aus der Gewichtsabnahme bis zur beginnenden Zersetzung, welche beiläufig gesagt etwa 10 pC. beträgt, kein mit den anderen analytischen Resultaten übereinstimmender Wassergehalt berechnen. Die Analyse des lufttrockenen Pulvers ergab nämlich :

0,3164 Grm. hinterliefsen beim sorgfältigen Glühen 0,1360 Kupferoxyd*).

0,3430 Grm. gaben 0,0902 Wasser und 0,1706 Kohlensäure.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_2N_3HCu_2O + 2H_2O$, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Berechnet		Gefunden
C_2	24	13,15	13,56
N_3	42	—	—
H_5	5	2,74	2,92
Cu_2	63,4	34,75	34,32
O_3	48	—	—

*) Verfährt man hierbei nicht mit der gehörigen Vorsicht, so geht mit den entweichenden Zersetzungsproducten eine nicht unbeträchtliche Menge Kupfer fort. Beim raschen Erhitzen verpufft die Substanz.

In kalten Mineralsäuren löst sich diese, als ein basisches Kupfersalz der Amidodicyansäure zu betrachtende Verbindung leicht auf; in kalter Essigsäure dagegen ist sie schwer löslich. Beim Kochen damit wird sie jedoch aufgelöst. Die erkaltete Lösung scheidet nach längerem Stehen einzelne Krystalle des blauen Kupfersalzes aus.

Die beiden, in Vorstehendem beschriebenen Kupferverbindungen können als das characteristischste Erkennungszeichen der Amidodicyansäure dienen.

Amidodicyansaurer Baryt, $C_2N_3H_2BaO + 1^2/_2 H_2O$, wird erhalten, indem man eine abgewogene Menge Chlorbaryum in Wasser auflöst, und etwas mehr als die äquivalente Menge an Silbersalz zusetzt. Man erwärmt gelinde und filtrirt vom entstandenen Chlorsilber ab. Beim Verdunsten an trockener Luft bildet sich Anfangs ein dicker Syrup, der nach und nach zu einer weifsen krystallinisch-strahligen Masse erstarrt.

0,3758 Grm. verloren beim Trocknen bis zu 130° C. 0,0556 Wasser, entsprechend 14,79 pC. Wasser. Die Formel $C_2N_3H_2BaO + 1^1/_2 H_2O$ verlangt 15,04 pC. Wasser.

0,3202 Grm. der bei 130° getrockneten Substanz lieferten 0,2442 schwefelsauren Baryt, entsprechend 44,84 pC. Baryum. Der wasserfreie amidodicyansaure Baryt enthält 44,91 pC. Baryum.

Der amidodicyansaure Baryt zeichnet sich durch seine ungemeine Löslichkeit in Wasser aus. Mit gewöhnlichem Weingeist erwärmt trennt er denselben in zwei Schichten. In heifsem absolutem Alkohol ist er wenig löslich und scheidet sich beim Erkalten in kleinen würfelförmigen Krystallen aus demselben ab.

Amidodicyansaures Kali, $C_2N_3H_2KO$, wird erhalten durch Zersetzung des Silbersalzes mit Chlorkalium. Es ist leicht löslich in Wasser und zeigt geringe Krystallisationsfähigkeit. Beim Verdunsten an trockener Luft scheidet es sich in Form von weifsen Rinden aus. Bemerkenswerth ist noch seine grofse Neigung zu effloresciren. In concentrirter Schwefel-

säure löst es sich ohne Schwärzung auf, indem sich eine reichliche Menge nach Cyansäure riechender Kohlensäure entwickelt.

0,3813 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 100° C. Nichts an ihrem Gewicht. Dieselbe Menge lieferte beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure und nachfolgendem Glühen 0,2678 schwefelsaures Kali, entsprechend 31,53 pC. Kalium.

Die Formel $C_2N_3H_2KO$ verlangt 31,76 pC. Kalium.

Amidodicyansaures Natron, $C_2N_3H_2NaO$, wird eben so wie das Kalisalz durch Zersetzung des amidodicyansauren Silbers mit Chlornatrium erhalten. Es gleicht dem Kalisalz in seinen Eigenschaften vollkommen und bildet beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung ähnliche weifse krystallinische Rinden. Bei 100 bis 110° getrocknet verliert es Nichts an seinem Gewicht.

0,2840 Grm. lieferten 0,1840 schwefelsaures Natron, entsprechend 20,98 pC. Natrium. Die Formel $C_2N_3H_2NaO$ verlangt 21,49 pC. Natrium.

Amidodicyansaures Ammoniak, dargestellt durch Sättigen einer wässerigen Lösung der freien Säure mit Ammoniak, krystallisirt in farblosen, nadelförmigen Krystallen. Seine Zusammensetzung habe ich noch nicht festgestellt.

Die freie *Amidodicyansäure*, $C_2N_3H_3O$, erhält man am Besten, wenn man das amorphe Silbersalz in warmem Wasser vertheilt und hierauf mit Salzsäure zersetzt, ohne jedoch einen Ueberschufs von Salzsäure anzuwenden. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit scheidet beim langsamen Erkalten rosettenförmige Conglomerate von kleinen Krystallen aus, die manchmal einen bedeutenden Durchmesser erreichen und gewöhnlich über die Flüssigkeit emporragen. Bei anderen Darstellungen erhielt ich die Säure in langen spiefsförmigen Nadeln, die ihr Aussehen an der Luft nicht verändern. Bei 100° getrocknet zeigt sich eine Gewichtsabnahme, die jedoch von einer Zersetzung der Säure herrührt. Zur Analyse wurde die gepulverte Säure über Schwefelsäure getrocknet.

0,3026 Grm. lieferten 0,1030 Wasser und 0,3095 Kohlensäure.

0,2020 Grm. gaben bei der Stickstoffbestimmung dem Volum nach 48,0 CC. Stickstoff bei 9° C. und 735 MM. Barometerstand.

Die hieraus sich berechnenden Procentgehalte vergleichen sich folgendermafsen mit den der Formel $C_2N_3H_8O$ entsprechenden Zahlen :

	Berechnet		Gefunden
C_2	24	28,23	27,89
N_3	42	49,41	48,40
H_3	3	3,64	3,78
O	16	—	—

Die Amidodicyansäure ist eine kräftige Säure. Ihre wässerige Lösung färbt die blaue Lackmustinctur entschieden roth und löst beim schwachen Erwärmen gefälltes Kupferoxyd auf. Die Lösung scheidet beim Erkalten die characteristischen Krystalle von amidodicyansaurem Kupferoxyd ab. Eben so treibt die Amidodicyansäure die Kohlensäure aus ihren Salzen aus. So liefert z. B. eine wässerige Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt zusammengebracht unter Aufbrausen amidodicyansauren Baryt, der beim Verdunsten des Wassers ganz so krystallisirt, wie diefs früher beschrieben wurde.

Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt die wässerige Lösung der Amidodicyansäure einen Niederschlag von amidodicyansaurem Silberoxyd. Durch concentrirte Säuren wird sie namentlich beim Erwärmen unter Aufbrausen zersetzt. Es macht sich hierbei der stechende Geruch nach Cyansäure bemerklich. Die wässerige Lösung der Amidodicyansäure erleidet bei dem Eindampfen eine allmälige Zersetzung; es scheidet sich ein schwerer löslicher Körper aus. Was dieser Körper ist, und in welcher Art diese Zersetzung überhaupt vor sich geht, habe ich bis jetzt noch nicht untersucht. Erhitzt man trockene Amidodicyansäure in einem Probir-

röhrchen, so giebt sie schon bei gelinder Hitze ein weifses Sublimat; beim stärkeren Erhitzen erleidet sie eine anfangende Schmelzung, indem sich zugleich an den kälteren Theilen des Röhrchens ein aus gelben Nädelchen bestehender Beschlag bildet. Als Rückstand bleibt zuletzt ein hellbrauner, mellonartiger Körper.

Für die Amidodicyansäure eine bestimmte Constitutionsformel aufstellen zu wollen, mufs bei der unvollkommenen Kenntnifs, welche wir bis jetzt über die innere Structur des Cyanamids, des Dicyandiamids und der Cyansäure haben, sehr schwierig erscheinen.

Das Cyanamid läfst sich entweder betrachten als die Verbindung des Radicals Cyan mit dem Ammoniakrest NH_2, oder als eine Verbindung des Kohlenstoffs mit zweimal dem Rest NH. Es wären hiernach für dasselbe folgende zwei Formeln aufzustellen :

$$CN - NH_2 \quad \text{oder} \quad C\langle{}^{NH}_{NH}.$$

Beide Formeln haben gleiche Berechtigung, beide erklären die Entstehungsarten und Verwandlungen des Cyanamids gleich gut. Eine Entscheidung, welche der beiden Formeln den Vorzug verdient, liefse sich vielleicht dann treffen, wenn es gelänge, die beiden Wasserstoffatome des Cyanamids durch ein Alkoholradical, z. B. Aethyl, direct zu ersetzen. Man würde hierdurch ein Diäthylcyanamid erhalten, welches, je nachdem das Cyanamid der ersten oder zweiten Formel entspricht, bei der Destillation mit Alkalien — ähnlich, wie diefs bei den isomeren zusammengesetzten Harnstoffen der Fall ist — Diäthylamin und Ammoniak, oder nur Aethylamin liefern würde.

$$CN_2(C_2H_5)_2 + 2\,H_2O = CO_2 + NH_3 + NH(C_2H_5)_2$$

oder

$$C(NC_2H_5)_2 + H_2O = CO_2 + 2\,NH_2(C_2H_5).$$

Jodäthyl wirkt in einer zugeschmolzenen Röhre mit einer ätherischen Lösung von Cyanamid auf 100⁰ erhitzt leicht auf letzteres ein. Beim Erkalten scheidet sich im unteren Theil der Röhre eine weifse klebrige Masse ab, welche in kochendem Wasser schwer löslich ist und beim Erkalten in Form von weifsen Flocken wieder ausgeschieden wird. Ob diese Substanz ein diäthylirtes Cyanamid ist, bin ich leider aus Mangel an Zeit und Material verhindert zu entscheiden.

Ist es für das Cyanamid schon unentschieden, welche Constitutionsformel ihm zukommt, so ist diefs bei seinem Polymeren, dem Dicyandiamid, erst recht der Fall.

Strecker giebt in seinem Lehrbuch der organischen Chemie (5. Aufl., S. 637) dem Dicyandiamid die Constitutionsformel :

$$NH = C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH \diagdown}{\diagdown NH \diagup}C = NH,$$

indem er hierbei von der zweiten der oben für das Cyanamid gegebenen Formeln ausgeht.

Die Entstehung der Amidodicyansäure könnte man hiernach sich in der Art vorstellen, dafs NH gegen O ausgetauscht wird, und zwar wird dieses NH voraussichtlich eines derjenigen sein, die nur mit einem Atom Kohlenstoff in Verbindung stehen, indem die beiden anderen durch je zwei Kohlenstoffatome als fester gebunden und somit den Einwirkungen chemischer Agentien weniger zugänglich erscheinen müssen.

Die Amidodicyansäure würde demnach folgende Structur besitzen :

$$O = C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH \diagdown}{\diagdown NH \diagup}C = NH.$$

Behält man für das Cyanamid die Formel $C(NH)_2$ oder $NH = C = NH$ bei und erkennt der Cyansäure die Structur $O = C = NH$ zu, so erklärt sich hieraus leicht die syn-

thetische Bildung eines Körpers von der Structur, wie sie durch die vorstehende Formel gegeben ist.

Indem sich das NH der Cyansäure und ein NH des Cyanamids mit je einer Affinität von dem zugehörigen Kohlenstoffatom loslöst, ist eine Vereinigung beider Körper ermöglicht, wie sie durch die aus dem Dicyandiamid entwickelte Constitutionsformel der Amidodicyansäure ausgedrückt ist.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium des Professor Kolbe.

LXV. Ueber Schwefelcyanverbindungen;

von Dr. *L. Glutz.*

Aus den neueren Untersuchungen Hofmann's: „Ueber die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffäther" geht unter Anderem hervor, dafs die Schwefelcyankörper durch nascirenden Wasserstoff (aus Zink und Salzsäure) unter Abscheidung des Cyans als Blausäure, resp. Methylamin, in die entsprechenden Mercaptane umgewandelt werden, und dafs somit die Rhodanverbindungen einer directen Wasserstoffaufnahme, wie diefs bei den Nitrilen erfolgt, mit dem angewandten Reductionsmittel, ohne Spaltung des Moleculs nicht fähig sind.

Die noch unerörterte Frage, ob die Wirkung anderer Wasserstoff abgebender Mittel dieselbe ist, und ob die Schwefelcyanverbindungen der zweiwerthigen Kohlenwasserstoffe, sowie die beiden bis jetzt sehr wenig untersuchten Verbindungen, die Persulfocyansäure und das Pseudoschwefel-

cyan, dasselbe Verhalten zeigen, zu beantworten, erschien mir um so wichtiger, als damit eine zweite Frage möglicherweise gleichzeitig Erledigung finden konnte; ich meine die Ueberführung des zweiwerthigen Schwefels der Schwefelcyanverbindungen in Verbindungen des vierwerthigen. Eine Vermuthung, die denn auch bestätigt wurde, wie die Resultate der vorliegenden Arbeit beweisen.

Verhalten des Schwefelcyanäthyls gegen concentrirte Jodwasserstoffsäure.

Nach den Beobachtungen von A. W. Hofmann*) zerfällt das Schwefelcyanäthyl, wenn es mit concentrirter Salzsäure einer höheren Temperatur ausgesetzt wird, in Schwefeläthyl, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Kohlensäure. Jodwasserstoffsäure wirkt der Hauptsache nach in analoger Weise darauf ein.

Wenn in der Art verfahren wird, dafs man ein erhitztes Gemenge von Wasser und Schwefelcyanäthyl auf frisch bereiteten Jodphosphor giefst, so bestehen die Zersetzungsproducte aus dem am Geruch schon leicht erkennbaren Aethylmercaptan, aus Carbonylsulfäthyl [$CO(SC_2H_5)_2$], welches als ölige Schicht auf der Oberfläche der concentrirten Lösung schwimmt und abgehoben werden kann, aus Kohlensäure und aus Jodammonium, das beim Eindampfen der Lösung auskrystallisirt.

Aus den letzten Mutterlaugen scheiden sich lange seideglänzende, aber stets braun gefärbte Nadeln aus, welche in reinem Wasser vollständig unlöslich, aber leicht löslich in Aether und Alkohol sind. Sie schmelzen schon beim Erhitzen unter Wasser und zersetzen sich ziemlich rasch, wobei der Geruch nach Schwefeläthyl bemerkbar wird. Die ätherischen

*) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft, Jahrg. II, S. 109.

und weingeistigen Lösungen derselben färben sich beim Stehen am Licht, schneller beim Erwärmen, dunkel, so dafs es nicht gelingt, dieselben durch Abdunsten farblos zu bekommen.

Wird jedoch eine weingeistige Lösung der Krystalle bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt und an einen kühlen Ort gestellt, so erscheint das Jodür wieder in der oben beschriebenen Form, oft in mehr als zolllangen Nadeln. Die Substanz läfst sich im trockenen Zustand unverändert aufbewahren. Beim Erhitzen auf dem Platinblech zersetzt sie sich nach vorhergegangenem Schmelzen unter Abgabe vieler Joddämpfe.

Die Zusammensetzung und die chemischen Eigenschaften derselben konnten wegen der zu geringen Quantität nicht genügend ermittelt werden. Eine Jodbestimmung davon ergab 70,3 pC. J, während die Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\}\overset{IV}{S}J$, welche der Verbindung wahrscheinlich zukommt, 66,8 pC. verlangt.

Da das Cyan in vielen Verbindungen die Bestandtheile der Haloïdwasserstoffsäuren aufzunehmen vermag (ich erinnere an die Verbindung der Bromwasserstoffsäure mit Acetonitril), so war zu vermuthen, dafs die erhaltene Substanz jodwasserstoffsaures Rhodanäthyl (C_2H_5SCNHJ) sein könnte. Aber abgesehen, dafs dieser Körper nur 59,1 pC. J verlangt, widerspricht dem ein dahin zielender Versuch.

Als in eine ätherische Lösung von Rhodanäthyl trockene Jodwasserstoffsäure eingeleitet wurde, erfolgte unter beträchtlicher Wärmeentwickelung sofort Vereinigung. Das Additionsproduct setzte sich als eine gelbe krystallinische Masse zu Boden, und erhielt sich, so lange es mit der Luft nicht in Berührung kam, unverändert. An der Luft jedoch färbte es sich sehr bald braun und zersetzte sich allmälig in Jodwasserstoffsäure und Rhodanäthyl; ein Zerfall, der mit Wasser beinahe momentan erfolgte.

Derivate des Schwefelcyanäthylens.

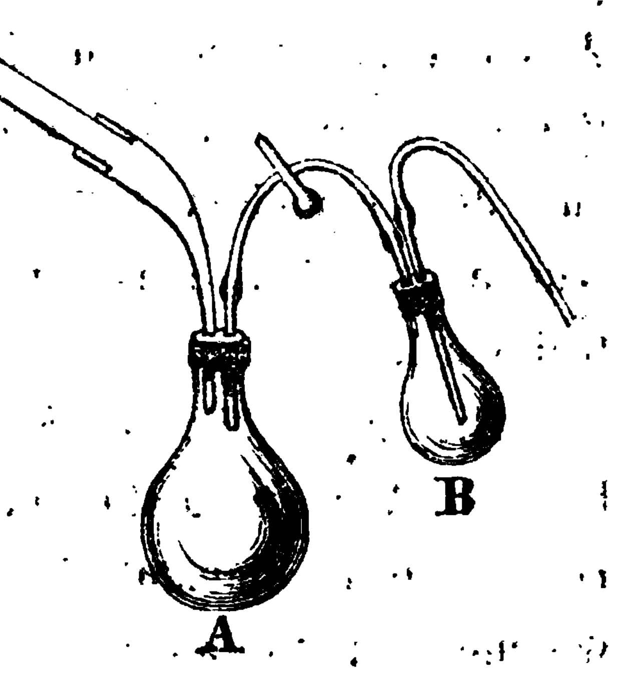
Wesentlich verschieden von den Monoschwefelcyanverbindungen verhalten sich die Rhodanide der zweiatomigen Kohlenwasserstoffe. Den bis jetzt einzigen Repräsentanten dieser Classe, das von Buff zuerst dargestellte Schwefelcyanäthylen, erhält man in beliebiger Menge, wenn die weingeistige Lösung der entsprechenden Quantitäten von Rhodankalium und Aethylenbromid zwei bis drei Stunden an dem aufrecht stehenden Kühler gekocht wird. Die Ausbeute mit Aethylenchlorid dagegen ist eine sehr unbedeutende.

In der Absicht, durch Behandlung des Schwefelcyanäthylens mit Jodwasserstoffsäure zu Aethylendisulfinjodür zu gelangen, wie es die Gleichung

$$C_2H_4\begin{cases}SCN\\SCN\end{cases} + 4\,HJ = C_2H_4\begin{cases}SH_2J\\SH_2J\end{cases} + 2\,CNJ$$

ausdrückt, habe ich zu frisch bereitetem Jodphosphor eine heifse wässerige Lösung des Schwefelcyanäthylens gebracht. Da man ohne besondere Vorsichtsmafsregeln bei der sogleich eintretenden heftigen Einwirkung Verlust an Material erleiden würde, erschien das folgende Verfahren am Zweckentsprechendsten.

Ein ein halbes Liter fassender starkwandiger Kolben A, in dem sich 100 Grm. PJ_3 und 30 Grm. trockenes Schwefelcyanäthylen befinden, ist vermittelst eines doppelt durchbohrten Stopfens mit einem aufrechtstehenden weiten Kühlrohr in Verbindung gebracht; durch die zweite Bohrung ist ein kurzes Glasrohr geschoben, welches vermittelst Caoutchoucschlauch und Glasröhre mit dem Kolben B in Verbindung steht, wie aus nebenstehender Figur ersichtlich ist. In die



zweite Oeffnung des Kolbens B ist eine Glasröhre bis beinahe auf den Boden desselben eingeführt. Der verbindende Schlauch zwischen A und B ist mit einem Quetschhahn versehen und die längere Röhre des Kolbens B mit einem Caoutchoucschlauch.

Man erhitzt ungefähr 100 Grm. Wasser im Kolben B bis zur Siedehitze und bringt sodann den Kolben B senkrecht über den Kolben A. Durch Blasen an dem freien Caoutchoucende und gleichzeitigem Oeffnen des Quetschhahns wird das Wasser in einigen Secunden in den Kolben A getrieben, worauf man mit dem Quetschhahn sofort wieder abschliefst.

Die Einwirkung ist gleich dermafsen heftig, dafs die Hälfte der Flüssigkeit in den Kühler hinaufgeschleudert wird; sie mäfsigt sich aber schnell, so dafs innerhalb einer Minute das Kühlrohr seinen Inhalt dem Kolben wieder zurückgegeben hat. Durch äufsere Wärmezufuhr erhält man die Flüssigkeit noch 15 bis 30 Minuten lang im Kochen, wobei die schwarzbraune Farbe der Lösung zusehends an Intensität verliert und hell und durchsichtig wird.

Beim langsamen Erkalten scheidet sich das Umwandlungsproduct in zackigen lang gestreckten Krystallaggregaten ab. Aus der eingedampften Mutterlauge krystallisirt eine zweite Portion davon heraus, während die letzten Krystallisationen aus Jodammonium bestehen. Bei einem zweiten Versuch wurde zugleich constatirt, dafs beim Procefs Kohlensäure frei wird.

Die neugebildete Substanz wurde zweimal aus wenig heifsem Wasser umkrystallisirt und dadurch in Form von rein weifsen, diamantglänzenden, zolllangen Prismen erhalten, welche bei Luftabschlufs den Glanz und die Farbe beibehalten, am Lichte dagegen nach und nach gelb werden.

Der Verbindung kommt nach den ausgeführten Analysen die empirische Formel $C_8H_6S_2NJ$ zu.

I. 0,7713 Grm. gaben 0,4147 CO_2 = 0,1131 C, und 0,1748 HO = 0,01942 H.

II. 0,7671 Grm. gaben 0,4096 CO_2 = 0,111709 C, und 0,1742 HO = 0,01935 H.

III. 0,2344 Grm. gaben 0,4405 $BaSO_4$ = 0,0605 S.

IV. 1,3765 Grm. gaben 67 CC. N bei 4° C. und 768 MM. Barom. = 66,20 CC. bei 0° C. und 760 MM., entsprechend 0,08305 N.

V. 0,3752 Grm. gaben 0,3578 AgJ = 0,19336 J.

	Berechnet		Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C	36	14,57	14,66	14,56	—	—	—
H	6	2,43	2,52	2,53	—	—	—
S	64	25,91	—	—	25,89	—	—
N	14	5,67	—	—	—	6,03	—
J	127	51,42	—	—	—	—	51,53
	247	100,00.					

Die Nebenproducte, Kohlensäure und Jodammonium, rühren von der Abspaltung und Auflösung des einen Cyans im Schwefelcyanäthylen her, während das zweite Cyan unberührt geblieben ist; ferner ist der zweiwerthige Schwefel der angegriffenen Rhodangruppe durch Addition von Jodwasserstoffsäure in den vierwerthigen übergegangen, wie folgende Bildungsgleichung verdeutlichen mag:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_4SCN)'\\ CN\end{matrix}\right\}S + 2\,HJ + 2\,H_2O = \left.\begin{matrix}(C_2H_4SCN)'\\ H\\ H\end{matrix}\right\}\overset{IV}{S}J + CO_2 + NH_4J.$$

Schwefelcyanäthylen — Neue Verbindung

Die Verbindung, welche ich mit Rhodanäthylsulfinjodür bezeichnen will, löst sich leicht in Wasser und Alkohol und ist aus diesen Lösungen durch ihre ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit wieder zu gewinnen. Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol lösen dasselbe nur spurenweise. Durch sein Verhalten gegen concentrirtes Ammoniak characterisirt es sich in bemerkenswerther Weise. Werden einige Krystalle damit in der Kälte zusammengebracht, so

lösen sie sich beim Umrühren rasch auf und zugleich beginnen lange glänzende Nadeln wieder herauszukrystallisiren, wenn die Temperatur der Lösung niedrig genug gehalten wird. Da auf Zusatz von Säuren wieder das ursprüngliche Jodür erscheint, so wird der Ammoniakkörper ein einfaches Additionsproduct von der Formel $\left.\begin{matrix}(C_2H_4SCN)' \\ NH_4 \\ H\end{matrix}\right\}SJ$ sein. Ihre leichte Zersetzbarkeit verhinderte, diese Ansicht durch analytische Belege zu bekräftigen.

Das Rhodanäthylsulfinjodür verträgt eine Temperatur von 100° C.; später schmilzt es und zersetzt sich dann unter Abgabe von Jod und stark riechenden schwefelhaltigen Producten.

Die stärkeren Alkalien bewirken eine tief eingreifende Zersetzung der neuen Sulfinverbindung. Eine weiſse amorphe Masse, welche viel Aehnlichkeit mit Schwefeläthylen besitzt, scheidet sich aus und zugleich entweicht ein unangenehm riechendes Gas, das ebenfalls beim Kochen des Rhodanäthylens mit starker Natronlauge entsteht. — Merkwürdigerweise wirkt nascirender Wasserstoff (aus Zinn und Salzsäure) nicht verändernd darauf ein, wie aus Nachfolgendem genügend erhellt.

Rhodanäthylsulfinchlorür.

Wenn man Schwefelcyanäthylen mit einem Ueberschuſs von Zinn und concentrirter Salzsäure eine Stunde lang erhitzt hat, so krystallisirt aus der abgegossenen klaren Lösung neben kleinen Mengen der Muttersubstanz das schwerlösliche Zinndoppelsalz des Rhodanäthylsulfinchlorürs in dünnen glänzenden Prismen aus.

$$[(C_2H_4SCN)'SH_2Cl]_2 + SnCl_4.$$

Der Bildungsproceſs ist demjenigen des Rhodanäthylsulfinjodürs vollkommen entsprechend und ist der nascirende

Wasserstoff in keiner Weise betheiligt; wie denn auch das Rhodanäthylsulfinchlorür $(C_2H_4SCN)'SH_2Cl$ schon dann entsteht, wenn das Schwefelcyanäthylen längere Zeit mit concentrirter Salzsäure gekocht wird. Zur Reindarstellung des Sulfinchlorürs ist es jedoch einfacher, mit Zinn und Salzsäure zu operiren, weil man in der Schwerlöslichkeit des Zinndoppelsalzes ein gutes Mittel in der Hand hat, die in Wasser sehr leicht lösliche Verbindung schnell von dem ebenfalls entstandenen Chlorammonium zu trennen. Das Zinnchlorürdoppelsalz wird einmal aus heifsem Wasser umkrystallisirt und nachher mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit. Das auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingeengte Filtrat gesteht zu einer Krystallmasse feiner, strahlig gruppirten Blättchen des freien Chlorürs. Aus heifsem Alkohol krystallisirt dasselbe in perlmutterglänzenden feinen Schüppchen.

Seine wässerige, auf 40 bis 50° C. erwärmte, mäfsig concentrirte Lösung giebt auf Zusatz von Platinchlorid nach kurzer Zeit eine gut ausgebildete, intensiv gelbroth gefärbte Krystallisation des entsprechenden Platindoppelsalzes:

$$[(C_2H_4SCN)'SH_2Cl]_2 + PtCl_4.$$

0,3053 Grm. gaben 0,0907 Platin, entsprechend 29,71 pC., während die Formel 30,14 pC. verlangt.

Das Platindoppelsalz ist in trockenem Zustand beständig, scheint sich dagegen, mit Wasser längere Zeit gekocht, zu zersetzen. Aus einer mit Salzsäure und Salpetersäure angesäuerten Lösung krystallisirt das Doppelsalz nicht mehr, wie aus der wässerigen Lösung, in spiefsigen, durcheinander gewirkten Blättchen, sondern nach längerem Stehen in rundlichen, vielseitig abgeplatteten, hochroth gefärbten Körnern.

Das Jod und mehr noch das Chlor im Rhodanäthylsulfinjodür resp. Chlorür gestatten den doppelten Austausch mit anderen Säureresten leicht.

Das salpetersaure Rhodanäthylsulfinoxyd

$(C_2H_4SCN)'SH_2ONO_3 + \frac{1}{2} H_2O$

bildet sich beim Zusammenbringen der wässerigen Lösung von Rhodanäthylsulfinchlorür und salpetersaurem Silberoxyd. Das Filtrat von dem ausgeschiedenen Chlorsilber kann zuerst über freiem Feuer eingedampft werden und wird zuletzt die Concentration auf dem Wasserbade weiter fortgesetzt. Beim Erkalten schiefst das salpetersaure Salz in grofsen, zu Tafeln ausgebildeten Krystallen an, die durch Abtrocknen zwischen Fliefspapier von der Mutterlauge vollständig befreit werden. Eine Kohlenstoff- und eine Wasserstoffbestimmung des über Schwefelsäure getrockneten Salzes entsprachen der beigegebenen Formel.

0,4534 Grm. gaben 0,3033 CO_2 = 0,082718 C, und 0,1535 H_2O = 0,01705 H.

	Berechnet	Gefunden
C	18,84	18,24
H	3,66	3,84.

Der etwas zu niedrig befundene Kohlenstoffgehalt mag in einer partiellen Oxydation während des Eindampfens seinen Grund haben, wenigstens hatte die Lösung eine saure Reaction angenommen.

Das schwefelsaure Rhodanäthylsulfinoxyd bildet sich, der Entstehung des salpetersauren Salzes entsprechend, mit schwefelsaurem Silberoxyd, und ist ein Körper, der aus dem stark eingeengten Filtrat nach längerem Stehen über Schwefelsäure in leicht zerfliefslichen Krystallen feste Form annimmt.

Das Rhodanäthylsulfinrhodanür $(C_2H_4SCN)'SH_2SCN$ entsteht auf Zusatz einer wässerigen Lösung von Rhodankalium zu einer concentrirten Auflösung des Rhodanäthylsulfinchlorürs oder -Jodürs. Bei dem ersteren findet der Platzwechsel zwischen Chlor und Rhodan (SCN) schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, beim Jodür erfordert der vollständige Umtausch längeres Kochen. Das verhältnifsmäfsig schwerlösliche

Rhodanür krystallisirt in dicht aneinander gelagerten dünnen Lamellen, so dafs das Aussehen der ganzen Krystallisation demjenigen vieler wildwachsender Schwämme ähnlich ist.

I. 0,4372 Grm. gaben 0,4307 CO_2 = 0,117463 C, und 0,1402 H_2O = 0,01557 H.

II. 0,2928 Grm. gaben 0,2910 CO_2 = 0,07936 C, und 0,0961 H_2O = 0,01055 H.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C	26,96	26,86	27,10
H	3,36	3,56	3,60.

Substanz I war aus Rhodanäthylsulfinjodür und Substanz II aus dem Chlorür dargestellt.

Setzt man zu einer Lösung der beschriebenen Sulfinverbindung chromsaures Kali, so bildet sich ein chromsaures Salz; es entsteht bei gehöriger Concentration ein Netzwerk von Federfahnen ähnlichen Krystallen, welche beinahe dieselbe Farbe wie das saure chromsaure Kali besitzen. In der wässerigen Lösung färben sie sich bald braun und schwarz; schnell zwischen Fliefspapier und über Schwefelsäure getrocknet halten sie sich unverändert.

Mit salpetrigsaurem Kali bekommt die wässerige Lösung des schwefelsauren Rhodanäthylsulfinoxyds eine schön violette Farbe.

Das freie Rhodanäthylsulfinoxyd, $(C_2H_4SCN)'S\dot{H}_2OH$, habe ich vergeblich versucht darzustellen. Bei der Behandlung des Jodürs und Chlorürs mit frisch bereitetem Silberoxyd in wässeriger Lösung bekam, auch bei Anwendung äquivalenter Mengen, die Lösung statt einer alkalischen eine saure Reaction. Ein Versuch mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat hatte dasselbe Resultat zur Folge. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs die beiden direct an den Schwefel gebundenen Wasserstoffatome oxydirenden Einflüssen sehr leicht unterliegen und die freie Basis somit eine sehr unbeständige Verbindung sein wird.

Auffallend ist, dafs nascirender Wasserstoff (aus Zinn und Salzsäure) die noch unveränderte Rhodangruppe (SCN) in keiner der beschriebenen Verbindungen angreift. Es gelingt auch nicht, durch weitere Behandlung des Rhodanäthylsulfinjodürs mit starker Jodwasserstoffsäure in geschlossenen Röhren bei höherer Temperatur die zweite Rhodangruppe — SCN in — SH_2J überzuführen. Mehrere dahin zielende Versuche haben eine weiter gehende Zersetzung des Ganzen herbeigeführt.

Man ist somit zu der Ansicht berechtigt, den beiden Rhodanen des Schwefelcyanäthylens ungleiche Functionen und vielleicht verschiedene Stellung zuzuschreiben.

Die Entstehungsweise und die Eigenschaften der beschriebenen Derivate des Schwefelcyanäthylens lassen dasselbe als ein Schwefelcyanäthyl auffassen, worin ein Wasserstoff durch Rhodan (SCN) ersetzt ist, als ein Rhodanäthylschwefelcyanür :

$$\left.\begin{matrix}(CH_2SCN)' \\ H_2\end{matrix}\right\} CSCN,$$

und der genaue chemische Ausdruck seiner Derivate, als deren Repräsentant hier das Jodür figuriren mag, wäre demnach durch folgende Formel gegeben :

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}(CH_2SCN)' \\ H_2\end{matrix}\right\} C \\ H_2\end{matrix}\right\} \overset{IV}{S}J.$$

Die beschriebenen Verbindungen gehören einer Körperclasse an, die mit der Entdeckung des Triäthylsulfinjodürs ihren ersten Repräsentanten erhalten hat, und sie verdienen deswegen besonderes Interesse, weil mit ihnen zum erstenmal Sulfinverbindungen vorliegen, worin zwei Affinitäten des vierwerthigen Schwefels durch Wasserstoff direct befriedigt sind.

Die oben ausgesprochene Ansicht über die chemische Constitution des Schwefelcyanäthylens veranlafste mich, die Umwandlungen, welche dasselbe mit saurem schwefligsaurem Natron erfährt, etwas eingehender zu untersuchen.

Ich glaubte, dafs die Umsetzung der beiden Substanzen im Sinne der Gleichung I oder II erfolgen würde :

I. $(C_2H_4SCN)'SCN + HSO_2ONa = HSCN + (C_2H_4SCN)'SO_2ONa$

oder

II. $(C_2H_4SCN)'SCN + HSO_2ONa = HCN + [(C_2H_4SCN)'S]'SO_3Na$.

Rhodanwasserstoffsäure und Blausäure liefsen sich während der Einwirkung und nach derselben (Eisenchloridreaction und Geruch) leicht nachweisen, die Hauptproducte aber gehören einem anderen Processe an.

Wenn Schwefelcyanäthylen mit einem Ueberschufs möglichst concentrirtem saurem schwefligsaurem Natron gemengt und dann bis zum beginnenden Aufwallen erhitzt wird, so ist ein beträchtlicher Theil desselben in Lösung gegangen, während die ungelöste Portion als ölige Flüssigkeit an der Oberfläche herumschwimmt. In dieser Phase läfst die Einwirkung nicht mehr lange auf sich warten, und so wie sie sich durch ein stärkeres Kochen der Flüssigkeit bemerkbar macht, thut man gut, die Wärmezufuhr von Aufsen zu unterbrechen. Steigt die Temperatur zu hoch, dann bilden sich sehr rasch schwarze schmierige Producte. Bei vorsichtig geleitetem Versuch sieht die Lösung gelbbraun aus und riecht schwach nach Blausäure. Beim Erkalten setzt sich am Gefäfsboden eine körnige harte Krystallisation an, welche aus dem Natronsalz einer eigenthümlich zusammengesetzten Säure besteht. Die Mutterlauge wurde davon abgegossen und das anhaftende schwefligsaure und schwefelsaure Natron durch Schwenken mit kaltem Wasser, in welchem das Salz sehr schwer löslich ist, weggenommen.

Beim Versuch, das Natronsalz in wenig siedendem Wasser umzukrystallisiren, zersetzte sich dasselbe zum Theil; besser ging es auf die Weise : dasselbe in einer etwas gröfseren Menge Wasser, das auf 50 bis 60° C. erwärmt war, zu lösen und dann mit ungefähr dem gleichen Volumen Alko-

hol zu versetzen. Aus der weingeistigen Lösung scheiden sich sofort weifse, zu Büscheln vereinigte Nadeln des reinen Salzes aus. Dasselbe wurde zwischen Fliefspapier und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

I. 0,657 Grm. gaben 0,0841 CO_2 = 0,022936 C, und 0,0753 H_2O = 0,00836 H.

II. 0,2988 Grm. gaben 0,5886 $BaSO_4$ = 0,080837 S.

III. 0,626 Grm. gaben (mit Natronkalk geglüht) 0,0245 N.

IV. 0,361 Grm. gaben 0,2166 Na_2SO_4 = 0,07016 Na.

Nach der Formel ($CNS_3H_4Na_3O_{10}$)

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C	12	3,38	3,49	—	—	—
H	4	1,12	1,27	—	—	—
S	96	27,03	—	27,05	—	—
N	14	3,95	—	—	3,91	—
Na	69	19,4	—	—	—	19,40
O	160	—	—	—	—	—
	355.					

Aus den Daten der Analysen ersieht man, dafs auf die Elemente eines Moleculs Cyansäurehydrat die Elemente dreier Molecule sauren schwefligsauren Natrons kommen (CONH + 3 SO_3NaH).

Das Aethylen des Schwefelcyanäthylens findet sich in der neuen Säure nicht vor und als Material zum Aufbau des organischen Radicals der Säure haben nur das Cyan desselben und die Elemente des Wassers gedient. Aus Mangel an Beweisgründen unterlasse ich es hier, anzudeuten, wie man sich allenfalls die näheren Bestandtheile dieses grofsen Atomcomplexes gruppirt denken kann.

Wie schon oben bemerkt wurde, verträgt das Natronsalz ein anhaltendes Kochen seiner wässerigen Lösung ohne theilweise Zersetzung nicht. Es bildet sich dabei unter Entwickelung kleiner Mengen eines unangenehm riechenden Gases schwefelsaures Natron. Im trockenen Zustand ver-

trägt es eine Temperatur von 140° C.; darüber hinaus erhitzt wird es langsam zerstört. Seine concentrirte wässerige Lösung giebt, mit stärkeren Säuren versetzt, bei gewöhnlicher Temperatur keine schweflige Säure ab, und erst beim Erhitzen auf 100° wird solche in bedeutendem Maſse frei.

Wenn man die sehr stark verdünnte wässerige Lösung des Natronsalzes (auf 1 Grm. ½ Liter H_2O) mit einer verdünnten Chlorbaryumlösung versetzt, so scheidet sich das entsprechende Barytsalz sofort in Gestalt eines weiſsen, aus feinen Nadeln bestehenden lockeren Niederschlages ab. Es ist in Wasser beinahe ganz unlöslich und zersetzt sich beim Kochen damit wie das Natronsalz. Der unzersetzte Theil krystallisirte beim Erkalten in feinen Nädelchen heraus.

Das mit Hülfe der Bunsen'schen Luftpumpe gut ausgewaschene Barytsalz wurde getrocknet und analysirt :

I. 1,3266 Grm. gaben 0,1183 CO_2 = 0,03226 C, und 0,1481 H_2O = 0,01645 H.

II. 1,145 Grm. gaben (mit Natronkalk geglüht) 0,0308 N.

III. 0,3287 Grm. gaben 0,2313 $BaSO_4$ = 0,1360 Ba.

Die Formel $[CNS_3H_4O_{10}]_2Ba_3$

	verlangt		gefunden		
			I.	II.	III.
C	24	2,44	2,43	—	—
H	8	0,81	1,24	—	—
N	28	2,84	—	2,70	—
S	192	—	—	—	—
Ba	411	41,81	—	—	41,37
O	320	—	—	—	—
	983.				

Das trockene Salz wird von verdünnter Salzsäure klar aufgelöst und wird auf Zusatz von Ammoniak in undeutlichen Krystallen wieder niedergeschlagen. In der ursprünglichen Mutterlauge des Natronsalzes befindet sich noch neben geringen Mengen der auskrystallisirten Verbindung in ver-

hältnifsmäfsig viel gröfserer Menge das Natronsalz einer zweiten Säure vor. Um es rein zu bekommen versetzt man die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Alkohol. Die letzten Reste des beschriebenen Natronsalzes hängen sich an den Gefäfswänden fest und die abgegossene Salzlösung wird nun auf dem Wasserbade etwas eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich der zweite Körper in durcheinander gewachsenen Krystallaggregaten ab, und ist, je nach der ursprünglich angewandten Quantität des sauren schwefligsauren Natrons, mehr oder weniger mit diesem und schwefelsaurem Natron verunreinigt. Man krystallisirt dann ein bis zweimal aus verdünntem Weingeist um und erhält dadurch das Salz in perlmutterglänzenden weifsen Schüppchen.

I. 1,3329 Grm. gaben 0,3605 CO_2 = 0,098318 C, und 0,3010 H_2O = 0,33444 H.

II. 1,4375 Grm. gaben 0,3868 CO_2 = 0,10549 C, und 0,3250 H_2O = 0,03610 H.

III. 0,4317 Grm. gaben 0,1862 Na_2SO_4 = 0,06031 Na.

IV. 0,3621 Grm. gaben 0,1538 Na_2SO_4 = 0,04982 Na.

V. 0,4434 Grm. gaben 1,463 $BaSO_4$ = 0,200927 S.

VI. 0,2087 Grm. gaben 0,696 Ba_2SO_4 = 0,09558 S.

In Procenten ausgedrückt ergeben sich folgende Zahlen :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	7,37	7,34	—	—	—	—
H	2,51	2,51	—	—	—	—
S	—	—	—	—	45,32	45,80
Na	—	—	13,97	13,76	—	—

Die Bestimmung des Schwefels bot insofern Schwierigkeiten, als ein Theil desselben den kräftigsten Oxydationsmitteln hartnäckig widerstand. Zwei Bestimmungen (mit Kalk und Sauerstoff) ergaben 39 und 40 pC. S, und mehrere nach der Methode von Carius ausgeführte Analysen, wo mit Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. und chromsaurem Kali 6 bis 7 Stunden lang auf 200° C. im Oelbad erhitzt wurde, ergaben zwischen 42 und 43 pC. S.

Bei Bestimmung V. ist die Substanz mit starker Salpetersäure mehrere Stunden lang im zugeschmolzenen Glasrohr auf 120° erhitzt, und nachher mit Soda im Ueberschufs neutralisirt, eingedampft und geschmolzen worden. Bestimmung VI. ist mit Chlor in alkalischer Lösung bewerkstelligt. Die Säure ist stickstofffrei. Die erhaltenen Zahlen lassen sich keineswegs mit einer einfachen Formel in Einklang bringen.

Die Entstehungsweise einer Säure mit der chemischen Constitution, wie es die Formel

$$C_2H_4\begin{cases}SSOONa\\SSOONa\end{cases}$$

ausdrückt, liefse sich mit derjenigen der zuerst beschriebenen Säure sehr gut im Sinne nachstehender Gleichung in harmonischen Einklang bringen :

$$C_2H_4\begin{cases}SCN\\SCN\end{cases} + 8\left(SO\begin{cases}ONa\\OH\end{cases}\right) = C_2H_4\begin{cases}SSOONa\\SSOONa\end{cases} + 2(CNOH + 3\,SO_3NaH).$$

In Verbindung mit 2 Moleculen Krystallwasser verlangt sie jedoch :

7,97 pC. C; 2,65 H; 42,40 S; 15,23 Na.

Die analytischen Resultate stimmen aber ganz gut mit einer Formel, welche zwei Molecule dieser Säure, durch ein Atom Schwefel vereinigt, enthält.

Die Formel ($C_4H_{10}S_9Na_4O_{12}$) verlangt :

C	48	7,55
H	16	2,51
S	288	45,30
Na	92	14,46
O	192	—
	636.	

Das Natronsalz der schwefeläthylenschwefligen Säure, wie ich die neue Verbindung nennen will, fängt bei 90° C. an sich zu zersetzen. Seine wässerige Lösung giebt auf Zusatz von HgCl eine milchige Trübung, mit $AgONO_5$ einen

weifsen flockigen Niederschlag, der beim Erwärmen gelb wird und sich in Salpetersäure sehr schwer auflöst.

Blei-, Baryt- und Kalklösungen geben keine Niederschläge. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt aus dem trockenen Natronsalz beim Erwärmen schweflige Säure.

Leipzig, im August 1869.

Ueber einige Derivate der Oxybenzoësäure;

von Dr. *K. A. Heintz.*

Wir kennen drei isomere Derivate der Benzoësäure, die sich von ihr durch den Mehrgehalt eines Atoms Sauerstoff unterscheiden: Salicylsäure, Oxybenzoësäure und Paraoxybenzoësäure. Die erste derselben ist schon lange bekannt *), die zweite seit 1854 **), während die Paraoxybenzoësäure erst 1863 ***) entdeckt wurde.

Was die Constitution dieser Verbindungen anbetrifft, so bietet dieselbe ein nicht geringes Interesse dar.

Schon 1860 finden wir Salicyl- und Oxybenzoësäure in diesem Sinne von Kolbe und Lautemann untersucht †), welche ihre Zusammensetzung als Oxyphenylkohlensäure der Oxäthylkohlensäure (Milchsäure) analog auffafsten. Sie erklärten dieselben also für einbasische Oxysäuren im Gegensatz zu Piria, welcher die zweibasische Natur der Salicylsäure vertrat. Diese Streitfrage ist eng verknüpft mit der über die Structur der Milchsäure, worin sich namentlich die

---

*) Piria, Ann. de chim. et de phys. LXIX, 298.

**) Gerland, diese Annalen XCI, 189.

***) Saytzeff, diese Annalen CXXVII, 129.

†) Diese Annalen CXV, 157.

Ansichten von Wurtz und Kolbe gegenüberstanden. Wurtz *) suchte im Einklang mit Gerhardt **) und Brüning ***) den zweibasischen Character derselben mit Annahme der Formel $\left.\begin{matrix}C^6H^4O^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$ †) darzuthun. Kolbe ††) vertritt ihre Monobasicität und spricht gleichzeitig aus, dafs sie sich von der Propionsäure durch Substitution eines Atoms Wasserstoff im Radical durch ein Atom Wasserstoffsuperoxyd ableite :

$$HO \,.\, \left(C^4\left\{\begin{matrix}H^4\\HO^2\end{matrix}\right.\right)C^2O^2,\ O.$$

Die eifrige Erörterung dieses Gegenstandes sollte keine unfruchtbare sein : der Unterschied von Atomigkeit und Basicität machte sich geltend und wurde durch Wurtz †††) und Kekulé *) in die Theorie der Chemie eingeführt.

Demnach ist also wie die Milchsäure, so auch die Salicylsäure nebst ihren beiden Isomeren zweiatomig und einbasisch, d. h. sie enthält zwei aufserhalb des Radicals stehende, durch Sauerstoff mit dem Kohlenstoff verbundene Atome Wasserstoff, nur eins leicht durch Metalle vertretbar. Ihre Formel mufste bis zum Jahre 1865 geschrieben werden :

$$C^7H^4O\left\{\begin{matrix}H\}O\\H\}O\end{matrix}\right. \quad **)$$

Da stellte Kekulé ***) seine bekannte Theorie über die Constitution der aromatischen Verbindungen auf. Die

---

*) Diese Annalen CVII, 194; CXII, 232; CXIX, 369.

**) Traité de chimie organique I, 682.

***) Diese Annalen CIV, 191.

†) C = 6, O = 8.

††) Diese Annalen CIX, 257; CXIII, 223.

†††) Ann. de chimie et de phys. LVI, 342.

*) Lehrbuch I, 130 u. 174.

**) C = 12, O = 16.

***) Société chimique de Paris, 27. Jan. 1865; diese Ann. CXXXVII, 129.

Zusammensetzung der drei Oxybenzoësäuren als Abkömmlinge des Benzolkerns, ihre durch verschiedene Stellung des Hydroxyls und Carboxyls zu einander veranlafste Isomerie war erklärt, und zahlreiche Versuche haben seither auch für diese Substanzen das Laurent'sche Substitutionsgesetz bestätigt : die Derivate einer der drei isomeren sind stets von den entsprechenden der beiden anderen verschieden; der einzige bisher bekannte Weg, beispielsweise von der Salicylsäure zur Oxybenzoësäure, führt erst zur Benzoësäure zurück und geht dann synthetisch wieder vor.

Die Ueberführung von Brombenzoësäure in Salicylsäure nach Hübner und Petermann *), der im Anschlufs an diese Arbeit von Angerstein **) gelieferte Beweis, dafs bei der Umwandlung von β-Bromnitrobenzoësäure in Metaamidobenzoësäure nur diese entstehe und keine der beiden isomeren, — diese Thatsachen stehen mit der hier ausgesprochenen Ansicht nicht im Widerspruch. Wenn nämlich auch das Brom der Monobrombenzoësäure an demselben Platz steht, wie das Hydroxyl der Oxybenzoësäure, und eben dadurch die Nitrogruppe der nitrirten Brombenzoësäure bei ihrer Umwandlung in die Amidogrupe zur Bildung einer Metaamidosäure veranlafst, so wird doch das Brom bei der endlichen Erzeugung von Anthranilsäure durch nascirenden Wasserstoff herausgenommen, und wieder Wasserstoff da eingeführt, wo er in der Oxybenzoësäure durch das Phenol-Hydroxyl vertreten ist.

Ob es einst vielleicht gelingen wird, durch geeignete verschiedene Reductionsmittel von der Gallussäure nach Willkür durch die Oxysalicylsäure zur Salicylsäure einerseits, durch die Protocatechusäure (= Dioxybenzoësäure) zur Oxy-

*) Diese Annalen CXLIX, 129.

**) Dissertation, S. 16.

oder Paraoxybenzoësäure andererseits zu gelangen, bleibt vor der Hand noch dahingestellt. Alsdann besäfse man einen zweiten, dem ersten gewissermafsen entgegengesetzten Weg; man könnte dann zuerst zu Gallussäure oxydiren und von hier reduciren.

Es sind bisher zahlreiche Derivate der Salicyl- und Paraoxybenzoësäure untersucht, weniger von der Oxybenzoësäure. Diefs hat wohl hauptsächlich darin seinen Grund, dafs es lange Zeit mit bedeutenden Schwierigkeiten verbunden war, gröfsere Mengen Oxybenzoësäure darzustellen. Ich habe es deshalb versucht, zur Ausfüllung dieser Lücke etwas beizutragen, und theile im Folgenden die Resultate meiner bisherigen Arbeiten mit.

Wie schon erwähnt, ist die Oxybenzoësäure zuerst von Gerland *) bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidobenzoësäure beobachtet worden. Aehnlich stellten sie Fischer **), Graebe und Schultzen ***) dar. Andere Methoden, zum Theil nur von theoretischem Interesse, gaben Griefs †), Körner ††), Wislicenus und Demboy †††) und Angerstein *) an — Methoden, auf welche näher einzugehen hier zu weit führen würde.

Als ich die Versuche über Oxybenzoësäure begann, hatte ich zunächst die Absicht, das Verfahren von Gerland und Fischer, sowie das von Griefs zur Darstellung der Oxybenzoësäure auf ihre Ergiebigkeit zu prüfen. Mit letz-

*) Diese Annalen LXXXVI, 143; XCI, 185.

**) Daselbst CXXVII, 147.

***) Daselbst CXLII, 350.

†) Daselbst CXVII, 1; CXX, 125; Zeitschrift für Chemie 1862, 97; 1864, 538.

††) Bull. de l'Acad. roy. de Belg. 2. sér., t. XXIV, no. 8, 1867, p. 155.

†††) Diese Annalen CXLVIII, 221.

*) Dissertation, S. 15.

terem wurde der Anfang gemacht. Es gelang indefs nicht, nach seiner Methode durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine concentrirte salpetersaure Lösung der Amidobenzoë-säure die Salpetersäure - Diazobenzoësäure abzuscheiden. Ebenso scheiterten andere Versuche, Diazobenzoësäure in einer sonstigen passenden Form zu erzeugen, aus welcher dann die Oxybenzoësäure durch Kochen mit Wasser darzustellen wäre. Ich war deshalb im Begriff, zum Gerland-Fischer'schen Verfahren überzugehen, als mir Barth's Arbeit über Oxybenzoësäure zukam.

Barth *) fand zuvörderst, dafs sich Amidobenzoësäure bei dem Einflufs von Kali in der Wärme durch Austausch der Amidogruppe gegen Hydroxyl in Oxybenzoësäure verwandele. Die von Dusart, Kekulé und Wurtz angewandte Methode benutzend, stellte er hierauf den Versuch an, Sulfobenzoësäure in Oxybenzoësäure überzuführen, und erhielt dabei sehr günstige Resultate. Er beschreibt das Baryum-, Ammonium-, Cadmium- und Kupfersalz, sowie den schon früher bekannten Monäthyläther der Oxybenzoësäure. Vermittelst der Sulfoxybenzoësäure, welche er mit Kali schmolz, gelangte er zu einem Körper von der Zusammensetzung $C^6H^3.OH.OH.COOH$, den er als indentisch mit der aus Paraoxybenzoësäure darstellbaren Protocatechusäure erkennt.

Nach der Barth'schen Mittheilung zögerte ich nicht, sein Verfahren einzuschlagen. Es ist bemerkenswerth, dafs allen Angaben zufolge stets ein sehr bedeutender Ueberschufs von Aetzkali genommen worden ist. Barth schmilzt z. B. das sulfobenzoësaure Kalium mit dem $2^1/_2$fachen Gewicht Kali. Ich habe indefs gefunden, dafs man eben so gut zum Ziele

*) Diese Annalen CXLVIII, 30.

gelangt, wenn man auf 1 Theil sulfobenzoësaures Salz kaum $1^1/_2$ Theile Kali anwendet. Die Gleichung :

$$C^6H^4.SKO^3.COOK + KHO = C^6H^4.OH.COOK + SK^2O^3$$

verlangt ungefähr auf 5 Gewichtstheile des ersteren nur 1 Theil Aetzkali. Jedenfalls ist aber ein Ueberschufs an Kali nothwendig, um ein leichtes Schmelzen der Masse zu ermöglichen.

Die gewonnene Oxybenzoësäure stimmte in ihren Eigenschaften mit den früheren Angaben überein.

Oxybenzoësäurediäthyläther, $C^6H^4.OC^2H^5.COOC^2H^5$. — Derselbe bildet sich leicht nach der Gleichung :

$$C^6H^4.OH.COOH + 2\,KHO + 2\,JC^2H^5$$
$$= C^6H^4.OC^2H^5.COOC^2H^5 + 2\,JK + 2\,H^2O.$$

Das entsprechende Derivat der Paraoxybenzoësäure wurde von Ladenburg und Fitz *) in analoger Weise dargestellt.

Zur Gewinnung des Oxybenzoësäurediäthyläthers erhitzte ich ein Gemenge von einem Molecul Oxybenzoësäure, zwei Mol. Jodäthyl und zwei Mol. Kali in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden lang auf 140°. Der Inhalt derselben wurde dann mit Wasser ausgespült. In der wässerigen braun gefärbten Flüssigkeit setzten sich zahlreiche Oeltropfen zu Boden. Diese wurden mit Aether aufgenommen und mittelst des Scheidetrichters von der Jodkaliumlösung getrennt. Nachdem der ätherische Auszug mit Chlorcalcium entwässert und der Aether im Wasserbad abdestillirt war, erhielt man den Oxybenzoësäurediäthyläther als klares farbloses Oel. Er ist ohne Zersetzung flüchtig und wurde durch wiederholte Destillation rein erhalten. Die Analyse ward, wie auch die weiter unten aufgeführten Verbrennungen, mit chromsaurem Blei ausgeführt.

*) Diese Annalen CXLI, 253.

0,1854 Grm. gaben 0,1261 Wasser u. 0,4627 Kohlensäure.

	Berechnet		Gefunden
C^{11}	132	68,05	68,06
H^{14}	14	7,21	7,55
O^{3}	48	24,74	—
	194	100,00.	

Der Körper hat denselben angenehmen Geruch, wie das isomere Derivat der Paraoxybenzoësäure, ist in Aether und Alkohol leicht, in heifsem Wasser schwierig und in kaltem gar nicht löslich. Aus der sehr verdünnten alkoholischen Lösung scheidet er sich in kleinen farblosen Krystallen ab. Der Siedepunkt liegt bei 263°, der des Paraoxybenzoësäurediäthyläthers bei 275°. Das ätherische Oel selbst, wie es durch Destillation gewonnen wird, erstarrt bei andauernder Abkühlung auf —13° nicht. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 0° 1,0875, bei 20° 1,0725, bezogen auf Wasser von entsprechender Temperatur. Der Ausdehnungscoëfficient berechnet sich auf 0,000735.

Bei der Entstehung dieses Aethers scheint die Gegenwart des Wassers zu verhindern, dafs die gesammte Oxybenzoësäure in den Diäthyläther übergeführt werde. Auch nach mehrtägigem Erhitzen enthielten die Röhren stets noch Jodäthyl, während beträchtliche Mengen oxybenzoësaures Kali unzersetzt waren. Es konnten beispielsweise von 35 Grm. angewandter Oxybenzoësäure durch Fällen mit Salzsäure 21 Grm. wiedergewonnen werden.

Aethoxybenzoësäure, $C^6H^4.OC^2H^5.COOH$. — Das Kalisalz derselben bildet sich, wenn der vorerwähnte Aether mit Kali verseift wird :

$$C^6H^4 . OC^2H^5 . COOC^2H^5 + KHO = C^6H^4 . OC^2H^5 . COOK + C^2H^6O.$$

Die Operation geht leicht und sehr schnell von Statten, wenn man den Aether mit alkoholischer Kalilauge in einem

Kölbchen vor dem Rückflufskühler kocht. In wenigen Minuten ist die Umsetzung vollendet, während bei Anwendung gewöhnlicher Kalilösung ohne Zusatz von Alkohol eine Stunde und darüber erhitzt werden mufs.

Aus der alkalischen Flüssigkeit wird mittelst Salzsäure die Aethoxybenzoësäure gefällt und durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt. Sie stellt kleine weifse, meist verwachsene Nadeln dar, zuweilen schwach gelblich gefärbt. In Aether und Alkohol ist sie löslich, schwerer in kochendem Wasser; von kaltem Wasser wird sie fast gar nicht aufgenommen. Ihre Lösungen röthen Lackmus. In caustischen und kohlensauren Alkalien, sowie in Kalk- und Barytwasser ist die Säure sehr leicht löslich und wird daraus durch Mineralsäuren oder Essigsäure unverändert niedergeschlagen. Bei 137° schmilzt sie und läfst sich ohne Zersetzung sublimiren, während der Schmelzpunkt der Aethylparaoxybenzoësäure bei 195° und der der Aethylsalicylsäure nach Kraut *) bei 19,5° liegt. Durch Sublimation erhält man sie in schönen, vollkommen weifsen glänzenden Prismen von beträchtlicher Länge. Die Analysen hatten folgende Resultate :

I. 0,2270 Grm. gaben 0,1325 Wasser u. 0,5416 Kohlensäure.
II. 0,2225 Grm. gaben 0,1235 Wasser u. 0,5288 Kohlensäure.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C^9	108	65,06	65,07	64,81
H^{10}	10	6,02	6,48	6,17
O^3	48	28,92	—	—
	166	100,00.		

Zahlreiche Verbindungen sind mit ihr isomer : zunächst der Monoäthyläther der Oxybenzoësäure, die vier analogen Abkömmlinge der Paraoxybenzoë- und Salicylsäure, die drei Dimethyläther von der Zusammensetzung : $C^6H^4 . OCH^3 . COOCH^3$,

*) Diese Annalen CL, 2.

ferner Phloretinsäure, Rochleder's Isophloretinsäure, Melilotsäure, Hydroparacumarsäure, Tropasäure, Phenylmilchsäure, Cannizzaro's Methylparaoxy-αToluylsäure, die Kresoxacetsäure von W. Heintz, Fittig's und Hoogewerff's *) Oxymesitylensäure.

Aethoxybenzoësaures Kalium. — Dasselbe wird leicht erhalten, wenn man die Säure bis zur neutralen Reaction in Kalihydrat oder kohlensaurem Kalium auflöst und das Wasser allmälig verdunsten läfst. Man bekommt dann das Salz als ziemlich weifses Pulver, welches bei dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol kleine Krystallkrusten lieferte.

Das Natrium- und Ammoniumsalz wird in ganz analoger Weise dargestellt. Sie unterscheiden sich in ihren äufseren Eigenschaften nicht vom äthoxybenzoësauren Kalium. Alle drei Alkalisalze sind in Wasser ausnehmend leicht löslich.

Aethoxybenzoësaures Baryum, $C^9H^9BaO^3 + H^2O$ **). — Barytwasser wird mit Aethoxybenzoësäure neutralisirt und die durch Filtration vollkommen geklärte Lösung verdunstet. Am Boden setzen sich weifse, kugelig verwachsene Krystalle ab. Diese wurden lufttrocken der Analyse unterworfen.

0,3715 Grm. verloren, bei 110° getrocknet, 0,0273 Wasser und gaben 0,1470 kohlensaures Baryum. Dem entspricht 0,1022 Ba. Hieraus berechnen sich 7,35 pC. Krystallwasser und 27,51 pC. Baryum. Die oben angeführte Formel verlangt 7,16 pC. H^2O und 27,24 pC. Ba.

Aethoxybenzoësaures Calcium, $C^9H^9CaO^3 + H^2O$. — Dieses Salz erhält man durch Sättigen der Säure mit Kalkwasser. Die Lösung wird Behufs der Entfernung von etwa vorhandenem kohlensaurem Kalk filtrirt und durch Abdunsten des Wassers eingeengt. Es scheiden sich alsdann kleine

*) Zeitschrift für Chemie 1869, 171.

**) Für Ba und Ca sind der bequemeren Schreibweise wegen hier die Atomgewichte 68,5 und 20 angenommen.

weifse, zu Warzen vereinigte Krystalle aus. Diese sind das Kalksalz der Aethoxybenzoësäure, welches wie das Barytsalz mit 1 Aeq. Wasser krystallisirt.

Die analytischen Belege für die gegebene Zusammensetzung sind folgende :

I. 0,3526 Grm. nahmen, bei 110° getrocknet, um 0,0310 ab und hinterliefsen nach anhaltendem Glühen 0,0466 caustischen Kalk.

II. 0,4276 Grm. verloren bei 100° 0,3860 und lieferten 0,0590 CaO.

	$C^9H^9CaO^3 + H^2O$ verlangt	Gefunden wurde I.	Gefunden wurde II.
H^2O	8,87	8,79	9,04
Ca	9,85	9,44	9,85

Die beiden beschriebenen Salze der alkalischen Erden sind in heifsem Wasser sehr leicht, in kaltem weniger löslich.

Aethoxybenzoësaures Silber, $C^9H^9AgO^3$. — Um dieses darzustellen wurde eine klare verdünnte Lösung von äthoxybenzoësaurem Ammonium mit salpetersaurem Silber versetzt, wodurch sofort ein weifser käsiger Niederschlag entstand. Dieser wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und in heifsem Wasser gelöst. Nach dem Erkalten setzte sich das Silbersalz in glänzend weifsen, zu Dendriten vereinigten Nadeln ab, welche getrocknet und analysirt wurden.

I. 0,1560 Grm. gaben 0,0614 Ag.

II. 0,1611 Grm. gaben 0,0635 Ag.

	$C^9H^9AgO^3$ verlangt	Gefunden I.	Gefunden II.
Ag	39,56	39,36	39,42.

Aethoxybenzoësaures Blei. — Fügt man zur Lösung eines leicht löslichen äthoxybenzoësauren Salzes essigsaures Blei, so fällt das Blei an die Aethoxybenzoësäure gebunden nieder. Das weifse Präcipitat ist in heifsem Wasser etwas löslich, und das Salz scheidet sich in der Kälte daraus krystallinisch ab. Unter dem Mikroscop erkennt man durchsichtige, mit einander verwachsene Säulchen.

Entsprechende Salze der Aethylsalicyl- und Aethylparaoxybenzoësäure sind ebenfalls bekannt. Sie wurden einerseits von Kraut, andererseits von Ladenburg und Fitz beschrieben.

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dafs man in der Aethoxybenzoësäure den basischen Wasserstoff auch durch Alkoholradicale ersetzen kann, und z. B. durch die Einwirkung von Jodäthyl auf äthoxybenzoësaures Kalium bei höherer Temperatur den Aethyläther der Aethoxybenzoësäure, d. h. den oben beschriebenen Oxybenzoësäurediäthyläther wieder bilden würde:

$$C^6H^4.OC^2H^5.COOK + JC^2H^5 = C^6H^4.OC^2H^5.COOC^2H^5 + JK.$$

Oxybenzoësäuremonäthyläther, $C^6H^4.OH.COOC^2H^5$. — Diese Verbindung unterscheidet sich, wie es die Formel andeutet, von der vorhergehenden, der Aethoxybenzoësäure, dadurch, dafs hier nicht der im phenolischen Hydroxyl stehende Wasserstoff durch Aethyl vertreten, sondern dasselbe in die Carboxylgruppe eingeführt ist. Zwar kann jener noch durch Metalle vertreten werden, wie denn auch Graebe und Schultzen aus diesem Aether mit kalter Natronlauge eine Substanz von der Zusammensetzung $C^6H^4.ONa.COOC^2H^5$ erhalten haben. Kocht man dagegen den Monäthyläther mit Kali, so mufs sich daraus, ebenso wie aus dem Diäthyläther die Aethoxybenzoësäure, hier Oxybenzoësäure, resp. oxybenzoësaures Kalium bilden:

$$C^6H^4.OH.COOC^2H^5 + KHO = C^6H^4.OH.COOK + C^2H^6O.$$

Kurz, das Phenolhydroxyl ist im Monoäther noch unverändert; man kann demnach leicht, z. B. durch die Einwirkung der Haloïdverbindung eines Säureradicals, dieses in den Aether einführen. Wie oxybenzoësaures Natrium mit Chloracetyl Acetoxybenzoësäure liefert (siehe unten), so würde

man durch die ganz analoge Reaction auch vom Monoäther aus zu dieser Säure gelangen.

Oxybenzoësäuremonäthyläther wurde von Griefs aus salpetersaurem Diazobenzoëäthyläther, von Graebe und Schultzen, Barth und Dembey durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Oxybenzoësäure erhalten. Für die letztere Umsetzung finden sich bisher keine Erklärungen. Nach Friedel's *) vor Kurzem erschienenen Versuchen kann man sich dieselbe Folgendermafsen denken. Da Chloräthyl gegen Essigsäure sich sehr beständig verhält, so ist nicht zu vermuthen, dafs es sich mit Oxybenzoësäure leichter umsetzen würde. Folglich darf man nicht annehmen, die Chlorwasserstoffsäure lasse zunächst Chloräthyl entstehen. Vielmehr tritt Chlor in die Carboxylgruppe der Oxybenzoësäure ein; diefs Säurechlorid zerlegt sich aber wiederum im Augenblick seines Entstehens mit dem Alkohol und liefert den Aether unter Rückbildung von Salzsäure:

$$C^6H^4OH.COOH + ClH = C^6H^4.OH.CO.Cl + H^2O;$$
$$C^6H^4.OH.CO.Cl + C^2H^6O = C^6H^4.OH.COOC^2H^5 + ClH.$$

Es war vorauszusehen, dafs die Bildung des in Rede stehenden Aethers der des Diäthyläthers und der von Ladenburg und Fitz ausgeführten Darstellung des Mono- und Diäthyläthers der Paraoxybenzoësäure analog möglich sei:

$$C^6H^4.OH.COOK + JC^2H^5 = C^6H^4.OH.COOC^2H^5 + JK.$$

Durch den Versuch habe ich diefs bestätigt gefunden. Es ist anzuempfehlen, nicht Oxybenzoësäure und Kalihydrat mit einander vermischt in das Rohr einzutragen, sondern sich zuerst vollkommen trockenes oxybenzoësaures Kalium darzustellen, dieses alsdann mit Jodäthyl einzuschmelzen und längere Zeit in üblicher Weise zu erhitzen. Möglichste Ab-

*) Compt. rend. LXVIII, 1557.

wesenheit von Wasser erlaubt es, die Umsetzung ziemlich vollständig auszuführen. Anderenfalls dagegen bleibt man stets weit hinter der theoretischen Ausbeute zurück.

Es ist möglich, Mono- und Diäthyläther gleichzeitig darzustellen. Ich erhitzte bei einem Versuch entwässertes, fein gepulvertes oxybenzoësaures Kalium mit einer für die Gesammtbildung des Monäthyläthers überschüssigen, für die des Diäthyläthers unzureichenden Quantität Jodäthyl etwa 18 Stunden auf 130°. Alle Oxybenzoësäure war ätherificirt. Das gebildete Oel wurde ganz ebenso gereinigt, wie es bei der Darstellung des Diäthyläthers beschrieben ist, und der Destillation unterworfen. Hierbei bildete sich etwas Phenol und im Kölbchen blieb ein kohliger Rückstand. Durch fractionirtes Destilliren erhielt man zwei Substanzen. Die eine ging bei 262 bis 264° über und war der Diäthyläther, die andere bei 280 bis 284°; diefs ist der Monäthyläther. Der so gewonnene Aether bildet ein ziemlich farbloses dickflüssiges Liquidum, welches einen schwachen, an den des Diäthyläthers erinnernden Geruch besitzt. Bringt man dasselbe in eine Kältemischung von Eis und Kochsalz, so erstarrt es zu weifsen kugeligen Krystallaggregaten, die bei 69° wieder schmolzen. Kocht man etwas davon mit Wasser, so scheidet sich, wie schon früher beobachtet worden ist, der Aether nach dem Erkalten der Lösung in farblosen Blättchen ab, welche übereinstimmend mit Graebe's und Dembey's Angabe bei 72° sich verflüssigen. Der Siedepunkt, der noch nicht bekannt war, liegt bei 282°, also genau 19° höher als der des Diäthyläthers. Der Paraoxybenzoëmonäthyläther schmilzt bei 113° und siedet bei 297°; Salicylsäuremonäthyläther siedet bei 221°.

Der flüssige Aether der Oxybenzoësäure, wie er durch Destillation erhalten war, wurde analysirt.

0,2278 Grm. gaben 0,1315 Wasser u. 0,5415 Kohlensäure.

	Berechnet		Gefunden
C^9	108	65,06	64,83
H^{10}	10	6,02	6,41
O^3	48	28,92	—
	166	100,00.	

Dembey citirt am Schlufs seines Aufsatzes Graebe in Bezug auf diesen Aether, meint aber wohl nicht diese Annalen CXXXIX, 134, sondern CXLII, 351.

Acetoxybenzoësäure, $C^6H^4 . O . OCCH^3 . COOH$. — Bereits ehe die Kraut'sche Publication *) über Acetylosalicylsäure erschien, hatte ich es unternommen, die Umsetzung von Chloracetyl mit Oxybenzoësäure oder ihrem Alkalisalz zu untersuchen. Da von Gerhardt**) wie von Gilm***) ein Derivat der Salicylsäure mit der Zusammensetzung $C^7H^5(C^2H^3O)O^3$ erwähnt war, welches indefs in dem einen Falle aus salicylsaurem Natron, in dem anderen aus Salicylsäure und Chloracetyl gewonnen war, so konnte man bei der Oxybenzoësäure ähnliche Reactionen erwarten.

Während aber bei dem Procefs :

$$C^6H^4 . OH . COOH + Cl . C^2H^3O = C^6H^4 . OC^2H^3O . COOH + ClH$$

die in der Formel bezeichnete Stellung des Acetyls im phenolischen Hydroxyl und somit die Entstehung einer einatomigen einbasischen Säure am Wahrscheinlichsten war, konnte es bei der Einwirkung von Chloracetyl auf einen Körper von der Zusammensetzung $C^6H^4 . OH . COONa$ nicht unmöglich erscheinen, dafs bei dem Austausch von Natrium gegen das Radical der Essigsäure dieses an die Stelle des Natrium, also in die Carboxylgruppe eintrete. Man hätte

*) Diese Annalen CL, 9.

**) Daselbst LXXXVII, 162.

***) Daselbst CXII, 180.

somit ein Anhydrid, das voraussichtlich durch Kochen mit Wasser oder durch die Gegenwart von Basen sich zerlegen liefse. Demgemäfs nennt auch Gerhardt seine Substanz Salicyl-Essigsäureanhydrid. Ich beschlofs nun, die entsprechenden Versuche mit der Oxybenzoësäure anzustellen, und bin allerdings, was den Character des Körpers $C^7H^5(C^2H^3O)O^3$ anbetrifft, zu einem ähnlichen Resultat wie Kraut bei der Salicylsäure gekommen.

Es wurde sorgfältig getrocknete und fein gepulverte Oxybenzoësäure mit Chloracetyl im Ueberschufs vor dem Rückflufskühler längere Zeit auf 100 bis 110° erhitzt. Die reichliche Entwickelung von Chlorwasserstoff liefs nach etwa zwei Stunden allmälig nach. Als keine Gasbläschen mehr aus der breiig-flüssigen Masse entwichen, wurde die Operation unterbrochen und das Product mit heifsem Wasser behandelt, worin es sich mit Leichtigkeit bis auf eine Spur Verunreinigung löste, in der Kälte aber erst milchig wurde und nach einigem Stehen die Acetoxybenzoësäure als einen körnigen krystallinischen Niederschlag lieferte. Die durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigte und an der Luft oder auch bei 100° getrocknete Säure ist zur Analyse geeignet.

I. 0,1966 Grm. gaben 0,0878 Wasser und 0,4350 Kohlensäure.
II. 0,2018 Grm. gaben 0,0850 Wasser und 0,4441 Kohlensäure.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C^9	108	60,00	60,34	60,02
H^8	8	4,44	4,96	4,68
O^4	64	35,56	—	—
	180	100,00.		

Acetoxybenzoësäure schmilzt bei 127°, Acetylosalicylsäure bei 118°. Die Krystalle der Acetoxybenzoësäure sind meist schwach gelblich gefärbt; läfst man sie längere Zeit über Schwefelsäure liegen, so verlieren sie ihren Glanz und

ihre Durchsichtigkeit. In heifsem Wasser, leichter noch in Alkohol und Aether, ist die Säure löslich und reagirt sauer. Ehe sich die Acetoxybenzoësäure beim Erhitzen mit Wasser löst, bildet sie gelbe Oeltropfen am Boden des Gefäfses. In Alkalien und alkalischen Erden ist Acetoxybenzoësäure sehr leicht löslich. Die vollkommen neutralen Lösungen ihrer Salze können gekocht werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Salzsäure fällt daraus die Acetoxybenzoësäure als weifsen voluminösen Niederschlag. Mit überschüssiger Basis wird die Doppelsäure unter Bildung von essigsaurem und oxybenzoësaurem Salz durch Kochen zerlegt. Aus einer solchen Lösung erhielt ich mittelst Salzsäure wieder Oxybenzoësäure.

Die Doppelsäure ist nicht nur mit Acetylosalicylsäure und der jedenfalls auf demselben Wege darstellbaren Acetyloparaoxybenzoësäure, sondern auch mit Uvitin- und Isuvitinsäure isomer.

Die *Salze* der acetylirten Oxybenzoësäure mit Kalium, Natrium, Ammonium, Baryum und Calcium sind schwierig rein zu erhalten, da sie aufserordentlich leicht löslich sind und weder in wässeriger noch in alkoholischer Lösung zur Krystallisation zu bringen waren. Ich bekam immer amorphe weifse Pulver, oder, so namentlich bei dem Baryumsalz, eine durchsichtige farblose gummiähnliche Masse.

Acetoxybenzoësaures Silber. — Es entsteht, dem äthoxybenzoësauren Silber ähnlich, als weifses Präcipitat, wenn man die Lösung eines acetoxybenzoësauren Salzes mit Silberlösung fällt. Es gelang indefs nicht, dasselbe in reinem Zustande darzustellen; die Analysen ergaben stets etwas zu viel Silber. Auch war es nicht möglich, das Salz aus kochendem Wasser umzukrystallisiren, da es eben so wie bei längerem Liegen sich allmälig schwärzte und Silber ausschied.

Es wurde nun die andere Umsetzung

$$C^7H^5NaO^3 + C^2H^3OCl = C^7H^5(C^2H^3O)O^3 + ClNa$$

vorgenommen. Zu dem Behuf stellte ich reines, vollkommen trockenes oxybenzoësaures Natrium dar. Das Chloracetyl liefs ich tropfenweise bei gehindertem Luftzutritt zu dem zerkleinerten Salz fliefsen. Hierbei trat eine merkliche Temperaturerhöhung ein, was bei dem Vermischen von Oxybenzoësäure und Chloracetyl nicht beobachtet wurde. Die ganze Masse zertheilte sich zu einem dünnflüssigen Brei, der beim Abkühlen bald wieder fest wurde. Ein Theil wurde mit *kalter* Sodalösung aufgenommen, filtrirt und mit Salzsäure gefällt. Der weifse Niederschlag wurde auf einem Filter ausgewaschen und erwies sich als Acetoxybenzoësäure. Ein anderer Theil wurde, um den möglicherweise zersetzenden Einflufs von Wasser oder Basis auf Anhydrid zu vermeiden, mit Aether zerrieben, der ätherische Auszug von dem ungelösten Kochsalz abfiltrirt und auf einem Uhrglas verdunstet. Hierbei bildeten sich farblose Krystalle, deren Schmelzpunkt mit dem der Acetoxybenzoësäure übereinstimmte. Sie wurden aus heifsem Wasser umkrystallisirt und der Schmelzpunkt der so erhaltenen, auch im äufseren Habitus der Acetoxybenzoësäure völlig gleichenden Krystalle bestimmt. Er lag bei 126°.

Es scheint mir hinlänglich dargethan, dafs man durch Chloracetyl sowohl aus Oxybenzoësäure wie aus ihrem Natriumsalz eine Säure von der Constitution $C^6H^4 . OOCCH^3 . COOH$ erhält.

Die Erklärung für den letzteren Fall kann darin gefunden werden, dafs ein Körper von der Structur $C^6H^4OHCO . O . OCCH^3$ gleichzeitig ein Phenol-Hydroxyl enthalten und ein Anhydrid repräsentiren würde. Phenole zersetzen sich wie Alkohole nicht nur mit Säurechloriden, sondern auch mit Säureanhydriden, unter Bildung ätherartiger Verbindungen. Ich erinnere

an die Entstehung der Borsäurephenyläther von **Schiff** *) und an die Phenolphosphorsäure von H. **Müller** **). Danach kann man folgende Gleichung zur Veranschaulichung des Vorgangs aufstellen :

$$\begin{array}{lcl} C^6H^4 . OH \longrightarrow C^2H^3O . OOC & & C^6H^4OC^2H^3O \\ | \qquad\qquad , \qquad\qquad | & = 2 & | \qquad\qquad . - \\ COO . C^2H^3O \longleftarrow HO . H^4C^6 & & COOH \end{array}$$

Oder aber man nimmt eine Umlagerung im Molecul an; in demselben Moment, in welchem das Chlor sich mit dem Natrium zu Chlornatrium vereinigt, und somit einerseits Acetyl frei ist, andererseits im Carboxyl eine Lücke entsteht, rückt der Wasserstoff aus dem Phenol-Hydroxyl, welcher positiveren Character hat als das Säureradical, in die Carboxylgruppe ein und läfst das Acetyl an seinen Platz.

Aehnlich fafst auch **Kraut** die Entstehung seiner Acetylosalicylsäure auf.

Nitroacetoxybenzoësäure. — Wie v. **Gilm** ***) bereits in eine Doppelsäure, die Acetylphloretinsäure, das Radical der Salpetersäure einführte, so schien es auch thunlich, die Acetoxybenzoësäure zu nitriren :

$$C^6H^4 . OC^2H^3O . COOH + NHO^3 = C^6H^3 . NO^2 . OC^2H^3O . COOH + H^2O.$$

Es wurde also eine Portion der Säure mit dem entsprechenden Quantum Salpetersäure von 1,15 spec. Gew. in der Wärme versetzt, die breiige Masse, welche sich schnell pomeranzengelb färbte, umgerührt, mit Wasser verdünnt und unter Zusatz von wenig Alkohol, um die Lösung der niedergefallenen hellgelben Flocken zu erleichtern, einige Zeit im Wasserbad digerirt. Anfangs bildeten sich hierbei dunkelrothe Oeltropfen am Boden des Gefäfses, nach einiger Zeit

*) Diese Annalen, Suppl.-Bd. V, 202.

**) Chem. News XII, 283.

***) Diese Annalen CXII, 181.

war Alles gelöst. Beim Erkalten wird die Flüssigkeit trübe und scheidet kleine, intensiv gelbe Krystalle ab. Es ist diefs die Nitroacetoxybenzoësäure. Mangel an Substanz verhinderte mich, dieselbe vollkommen rein darzustellen. Die Analyse ergab, dafs sie wohl mit etwas Oxybenzoësäure verunreinigt war, die sich aus der Zersetzung von Acetoxybenzoësäure gebildet haben mochte : der Kohlenstoff fiel gegen die Berechnung etwas zu hoch aus.

v. Gilm gelang es nicht, auf entsprechende Weise aus der Acetylosalicylsäure ein Nitroproduct von *einfacher* Zusammensetzung zu erhalten.

In Aether, Alkohol und heifsem Wasser ist die nitrirte Säure unschwer löslich. Auch bei grofser Verdünnung haben die Lösungen die den Nitroderivaten characteristische gelbe Färbung und einen bitterlich-süfsen Geschmack. Aus Wasser umkrystallisirt stellt sie strahlig verwachsene Schüppchen dar. In Alkalilösung ist sie mit tiefrother Farbe leicht löslich und durch Salzsäure daraus wiederum fällbar. Ihr Kalisalz, auf dem Platinblech erhitzt, verglimmt und bläht sich dabei zu einer sehr voluminösen kohligen Masse auf.

Angeregt durch Kraut's Mittheilung über Salicylosalicylsäure wollte ich endlich noch versuchen, ein dieser Verbindung entsprechendes Derivat der Oxybenzoësäure darzustellen :

$$2\,C^7H^5(C^2H^3O)O^3 = (C^2H^3O)^2O + C^{14}H^{10}O^5.$$

Trotzdem ich verschiedene Wege zu seiner Bildung einschlug, bin ich bisher zu keinem günstigen Resultate gelangt.

Heidelberg, Dr. A. Ladenburg's Laboratorium, Juli 1869.

Ueber Aethyloxybenzoësäure;

von *G. Rosenthal.*

Es ist bis jetzt nicht gelungen, aus Salicylsäure durch Einführen von CO_2 eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_3\begin{cases}OH\\(COOH)_2\end{cases}$ zu erhalten. Ich versuchte dasselbe mit der isomeren Oxybenzoësäure, indem ich auf ihren Aethyläther $C_6H_4\begin{cases}OH\\COO.C_2H_5\end{cases}$ Natrium und Kohlensäure einwirken liefs. Statt der gewünschten Reaction aber trat auch hier eine andere ein. Die Substanz befand sich in einer Retorte, in die unter Erhitzen CO_2 eingeleitet wurde, während durch ein zugleich als Kühler dienendes Rohr Stücke von Na eingetragen wurden. Die Masse wurde schwarz und schmierig, und es liefs sich erst nach mehrmaligem Filtriren der wässerigen Lösung ein klares Filtrat erhalten. Als dieses mit HCl versetzt wurde, entstand ein voluminöser Niederschlag, dessen Menge im Verhältnifs zur angewandten Substanz eine sehr kleine war. Er liefs sich sublimiren und gab bei der Analyse Zahlen, die annähernd auf die Zusammensetzung $C_9H_{10}O_3$ stimmen.

0,1508 Grm. Substanz gaben 0,3574 CO_2 und 0,0738 H_2O, entsprechend 64,65 pC. C und 5,43 pC. H.

Da Graebe *) gezeigt hat, dafs Salicylsäuremethyläther (Gaultheriaöl) mit Na und CO_2 behandelt Methylsalicylsäure giebt, so war anzunehmen, dafs der neue Körper, in ganz analoger Weise entstanden, Aethyloxybenzoësäure sei, dafs die Verbindung $C_6H_4\begin{cases}OH\\COO.C_2H_5\end{cases}$ unter Einwirkung des Na in der Hitze in $C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\COOH\end{cases}$ übergegangen sei. Um diefs zu

*) Diese Annalen CXLII, 327.

bestätigen, wurde ein neuer Versuch ohne Anwendung von CO_2 angestellt. Zu der Lösung des Oxybenzoësäureäthyls in trockenem Aether wurde Na gebracht, die nach einiger Zeit gebildete, in Aether schwer lösliche Verbindung $C_6H_4\begin{cases}ONa\\COO.C_2H_5\end{cases}$ etwas erhitzt und wie oben behandelt. Die Säure, die daraus abgeschieden wurde, stimmte in Aussehen und Schmelzpunkt mit der zuerst erhaltenen überein.

Die Bildung der Aethyloxybenzoësäure $C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\COOH\end{cases}$ beruht auf einem Austausch der Plätze zwischen Na und C_2H_5. Ob diese Umlagerung innerhalb Eines Moleculs oder durch eine Reaction zweier Molecule auf einander stattfindet, ist aus den angestellten Versuchen nicht zu entscheiden.

Die Aethyloxybenzoësäure läfst sich auch auf andere Weise nach einer bekannten Reaction mit Leichtigkeit darstellen. Erhitzt man 1 Mol. Oxybenzoësäure mit 2 Mol. KHO und 2 Mol. C_2H_5J mehrere Stunden auf 140 bis 150°, so tritt folgende Reaction ein :

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + 2\,KHO + 2\,C_2H_5J = C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\COO.C_2H_5\end{cases} + 2\,KJ + 2\,H_2O.$$

Der gröfsere Theil der Säure wird wirklich in Aethyloxybenzoësäureäthyl übergeführt, ein anderer Theil aber giebt nur Aethyloxybenzoësäure, und als ich die Verhältnisse in der Weise abänderte, dafs auf 1 Mol. Säure 2 KHO und 1 C_2H_5J wirkten, war gleichfalls neben einer geringen Menge Aethyloxybenzoësäureäthyl nur Aethyloxybenzoësäure vorhanden. Es entspricht daher diese Reaction der Gleichung :

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + 2\,KHO + C_2H_5J = C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\COOK\end{cases} + KJ + 2\,H_2O.$$

Eine Analyse zeigte die Reinheit der so erhaltenen Säure :

0,2109 Grm. Substanz gaben 0,5082 CO_2 und 0,1177 H_2O.

	Berechnet $C_9H_{10}O_3$		Gefunden
C_9	108	65,06	65,05
H_{10}	10	6,02	6,19
O_3	48	28,92	—
	166	100,00.	

Zur Abscheidung der Säure aus ihrem Aether wurde dieser im aufsteigenden Kühler mit KHO gekocht, mit Säure gefällt und umkrystallisirt.

0,2347 Grm. dieser Säure gaben 0,5603 CO_2 und 0,1308 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	65,06	65,10
H	6,02	6,17
O	28,92	—
	100,00.	

Die Aethyloxybenzoësäure bildet, aus ihren Salzen gefällt, weifse voluminöse Flocken, die sich wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser, sehr leicht in Aether, Alkohol und Benzol lösen. Aus letzteren krystallisirt sie bei langsamem Verdunsten in feinen Nadeln. Sie sublimirt in schönen grofsen Nadeln, die bei 135° C. schmelzen. Wie Oxybenzoësäure verflüchtigt sie sich, doch weniger als diese, mit den Wasserdämpfen.

Mit HJ in zugeschmolzener Röhre auf 140° erhitzt giebt sie Jodäthyl und Oxybenzoësäure, die bei 197 bis 198° schmilzt.

$$C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\COOH\end{cases} + HJ = C_2H_5J + C_6H_4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}.$$

Mit KHO geschmolzen giebt sie ebenfalls Oxybenzoësäure.

Aethyloxybenzoësäureäthyl, $C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases}$. Farblose Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch, die bei 264° siedet. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol.

0,2041 Grm. gaben 0,5093 CO_2 und 0,1339 H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3$		Gefunden
C	132	68,04	68,05
H	14	7,21	7,25
O	48	24,75	—
	194	100,00.	

Aethyloxybenzoësaurer Kalk. — Wird erhalten durch Sättigen der Säure mit Kalk. Er löst sich in Wasser und Alkohol und krystallisirt in sehr schönen, weifsen, seideglänzenden, fächerförmig vereinigten Strahlenbündeln. Die wässerige Lösung reagirt neutral und wird durch Essigsäure zersetzt.

0,2047 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,0318 CaO.

	Berechnet		Gefunden
$(C_9H_9O_3)_2$	330	89,19	—
Ca	40	10,81	11,08
	370	100,00.	

Das Salz krystallisirt nicht wasserfrei. Es wurden jedoch keine constanten Zahlen für den Wassergehalt gefunden. Am Wahrscheinlichsten sind danach 3 Mol. H_2O.

Aethyloxybenzoësaurer Baryt. — Entsteht durch Sättigen der Säure mit $BaCO_3$ und löst sich sehr leicht in Alkohol und Wasser.

Aethyloxybenzoësaures Silber. — Entsteht durch Kochen der freien Säure mit Ag_2O und krystallisirt in Nadeln. Seine wässerige Lösung schwärzt sich beim Erwärmen und am Licht.

0,0655 Grm. Salz gaben 0,0257 Ag.

	Berechnet		Gefunden
$C_9H_9O_3$	165	60,5	—
Ag	108	39,5	39,2
	273	100,0.	

Berlin, Laboratorium der Gewerbeacademie, August 1869.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

67) Ueber das Thionessal, Tolallylsulfür, Lepiden und Oxylepiden;

von Dr. *J. Dorn.*

Das von Laurent entdeckte, dann von Märker dargestellte Thionessal ist zuerst von Fleischer *) eingehender untersucht worden. Derselbe hat gewissermafsen das Terrain recognoscirt und die Punkte bezeichnet, von welchen aus ein tieferes Eindringen Erfolg verspricht. Meine Untersuchungen erstrecken sich nur nach wenigen Richtungen und lassen späteren Forschern noch viele Fragen zur Beantwortung. Sie bestätigen den — schon von Berlin **) beobachteten — Zusammenhang zwischen der Thionessal- und der Lepidengruppe, den die Zusammenstellung der Formeln sogleich erkennen läfst:

$C_{28}H_{20}S$ Thionessal	$C_{28}H_{20}O$ Lepiden
$C_{28}H_{20}S_2$ Tolallylsulfür	$C_{28}H_{20}O_2$ Oxylepiden

und machen uns mit einer Beständigkeit des Sauerstoffs (und Schwefels) dem Phosphorchlorid und reducirenden Substanzen gegenüber bekannt, wie sie auch von Limpricht und Schwanert ***) beim Oxytoliden beobachtet wurde.

1) *Thionessal*, $C_{28}H_{20}S$. — Die Darstellung geschah, wie von Märker und Fleischer beschrieben ist.

*) Diese Annalen CXLIV, 193.

**) S. 130 dieses Bandes.

***) S. 121 dieses Bandes.

Die Versuche, das Thionessal zu entschwefeln, gaben keine oder sehr unvollkommene Resultate. Es wurde in Dampfform über schwach rothglühendes Eisenpulver, das sich in einem Verbrennungsrohr befand, geleitet, ohne wesentlich verändert zu werden; das in der Vorlage befindliche Sublimat zeigte nach dem Umkrystallisiren zur Beseitigung geringer Spuren eines Harzes Schmelzpunkt und Zusammensetzung des Thionessals. In gleicher Weise mit *Kupferpulver* ausgeführte Versuche liefsen fast die ganze Menge des Thionessals unverändert; nur wurden beim Umkrystallisiren desselben aus den letzten Mutterlaugen Spuren von Krystallen gewonnen, die wegen ihres bei 60° liegenden Schmelzpunktes für Tolan, $C_{14}H_{10}$, gehalten wurden.

Nach Fleischer *) entsteht aus Thionessal und *Phosphorchlorid* eine bei 130° schmelzende, in Nadeln krystallisirende Verbindung von der Zusammensetzung C_7H_5Cl oder $x C_7H_5Cl$. Mir ist es nicht gelungen, diese Verbindung zu erhalten, überhaupt den Schwefel mittelst Phosphorchlorid aus dem Thionessal zu entfernen; vielmehr trat unter verschiedenen Bedingungen immer nur eine Substitution des H durch Cl ein.

Beim Erhitzen von 1 Mol. Thionessal mit 2 Mol. Phosphorchlorid in einer Retorte auf 150° während 2 bis 3 Stunden geht viel Phosphorchlorür über und der Rückstand besteht aus mehreren Chlorsubstitutionsproducten, die nach dem Waschen mit Wasser aus Benzol oder einer Mischung von Benzol und Weingeist umkrystallisirt werden.

Bichlorthionessal, $C_{28}H_{18}Cl_2S$. — Es ist das schwerlöslichste, zuerst sich abscheidende Product. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus einer Mischung von Weingeist und Ben-

---

*) a. a. O. 196.

zol ist es vollkommen weifs, körnig krystallinisch, schmilzt bei 219° *), ist in Weingeist und Aether so gut wie unlöslich, in Benzol schwerlöslich.

0,382 Grm. lieferten 1,079 Kohlensäure und 0,148 Wasser.

0,412 Grm. lieferten beim Glühen mit Kalk 0,260 Chlorsilber.

	Berechnet nach der Formel $C_{28}H_{18}Cl_2S$		Gefunden
C	336	73,5	72,9
H	18	3,9	4,1
Cl	71	15,5	15,6
S	32	7,1	—
	457	100,0.	

Das Bichlorthionessal verwandelt sich bei Behandlung mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure in Bichloroxylepiden $C_{28}H_{18}Cl_2O_2$.

Aus der vom Bichlorthionessal abfiltrirten Lösung krystallisiren noch chlorärmere Verbindungen, wahrscheinlich Gemenge von $C_{28}H_{20}S$, $C_{28}H_{19}ClS$ und $C_{28}H_{18}Cl_2S$, die zwischen 140 und 160° schmelzen. Ihre Trennung war wegen ähnlicher Löslichkeitsverhältnisse schwer ausführbar.

Wird das Thionessal mit einem grofsen Ueberschufs von Phosphorchlorid etwa 10 Stunden auf 150 bis 165° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, so werden bis zu 4 At. H durch Chlor substituirt; aber auch hier ist die Reindarstellung der einzelnen Verbindungen kaum ausführbar, da ihre Löslichkeit in Weingeist, Aether und Benzol fast dieselbe ist. Die Schmelzpunkte wurden zwischen 60 und 140° liegend beobachtet; die Producte mit den niedrigeren Schmelzpunkten sind gelb und amorph, die mit den höheren weifs und krystallinisch. Bei einigen Chlorbestimmungen wurden erhalten :

Schmelzpunkt	90°	19,7 pC. Cl
„	128-132°	23,9 „ „
„	80-110°	25,7 „ „

*) Uncorrigirt, wie alle in dieser Arbeit angeführten Schmelzpunkte.

Tetrachlorthionessal, $C_{28}H_{16}Cl_4S$, verlangt 27 pC. Cl, etwas mehr, als das letzte der analysirten Producte lieferte. Dieses trat bei mehrtägiger Behandlung mit Natriumamalgam in heifser weingeistiger Lösung einen Theil des Chlors ab und lieferte dann auf Zusatz von Wasser einen gelben, amorphen, bei 80 bis 90° schmelzenden Körper, der nur noch 17,1 pC. Cl enthielt. Bei Digestion mit weingeistigem Kali konnte keine Einwirkung beobachtet werden.

Ich verfolgte diesen Gegenstand nicht weiter, da ich erkannte, dafs exactere Resultate nur mit grofsem Zeit- und Materialaufwand zu erreichen sein würden.

2) *Tolallylsulfür*, $C_{28}H_{20}S_2$. — Unter den Destillationsproducten des Benzylsulfürs ist es immer in weit geringerer Menge als das Thionessal enthalten und seine Trennung vom Toluylen umständlich, wegen ähnlicher Löslichkeitsverhältnisse beider; Essigäther empfiehlt sich noch am Meisten dazu, weil aus ihm das Toluylen zuerst anschiefst. — Das Tolallylsulfür schmilzt, wie Märker *) auch fand, bei 143 bis 145°, krystallisirt aus Weingeist in krümeligen Massen, bei sehr langsamer Ausscheidung in Warzen mit deutlich krystallinischem Gefüge, zuweilen in Nadeln von circa 1½ Linien Länge.

Ueber rothglühendes Kupferpulver streicht das Tolallylsulfür unverändert.

Von Salzsäure und chlorsaurem Kalium wird es weit energischer angegriffen als das Thionessal, aber unter Bildung derselben Verbindung, nämlich Oxylepiden; bei mehrtägiger Behandlung mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure entsteht ein harziges, erst nach Monaten krystallisirendes Product, das bei 90° schmilzt und wahrscheinlich Benzil ist. — Sowohl durch die Analyse, als auch durch Ueberführung

---

*) Diese Annalen CXXXVI, 92.

in Lepiden habe ich mich davon überzeugt, dafs das Product aus dem Tolallylsulfür identisch mit dem Oxylepiden ist, woraus dann nothwendig eine Verdoppelung der von Märker angenommenen Formel $C_{14}H_{10}S$ folgt.

3) Lepiden, $C_{28}H_{20}O$, und *Oxylepiden*, $C_{28}H_{20}O_2$, sind von Zinin *) entdeckt. Das Lepiden geht unter Einflufs oxydirender Substanzen leicht in Oxylepiden über, welches seinerseits unter dem Einflufs reducirender Stoffe mit derselben Leichtigkeit in Lepiden verwandelt wird. Ein ähnliches Verhalten findet man bei den unten beschriebenen Substitutionsproducten.

Die Reduction des Oxylepidens zu Lepiden kann bewirkt werden : entweder durch Erhitzen der essigsauren Lösung mit Zink (Zinin), oder durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 140° (Berlin), oder durch Destillation mit Zinkstaub, wie ich beobachtete. Bei dieser sehr energischen Reduction tritt zwar auch etwas Oel auf, das möglicherweise aus dem Lepiden durch Sauerstoffabgabe entstanden ist, bei Weitem der gröfste Theil des Oxylepidens wird jedoch nur zu Lepiden reducirt. — Natriumamalgam wirkt auf das in Benzol und Weingeist gelöste Oxylepiden bei mehrtägiger Behandlung bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels nicht ein.

Bichloroxylepiden, $C_{28}H_{18}Cl_2O_2$. — Es bildet sich bei der Behandlung des Bichlorthionessals mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure, und besteht aus kleinen weifsen Nadeln, die bei 178° schmelzen und sich ziemlich leicht in Weingeist, Benzol, Eisessig und Essigäther lösen.

0,3545 Grm. lieferten 0,947 Kohlensäure und 0,141 Wasser.

0,479 Grm. lieferten mit Kalk geglüht 0,306 Chlorsilber.

---

*) Chemisches Centralblatt, 1857, 373.

	Berechnet nach der Formel $C_{28}H_{18}Cl_2O_2$		Gefunden
C	336	73,5	72,9
H	18	3,9	4,4
Cl	71	15,5	15,7
O	32	7,1	—
	457	100,0.	

Das Bichloroxylepiden wird bei 24stündigem Erhitzen mit weingeistigem Kali auf 150° nicht verändert. Eben so wenig wirkt Natriumamalgam auf dasselbe in weingeistiger Lösung ein. Wird die Lösung in Eisessig ½ Stunde mit granulirtem Zink erhitzt, so bildet sich Bichlorlepiden. — Complicirter ist die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure, welche nach 24stündigem Erhitzen auf 160° drei Producte erzeugte :

1. Oxylepiden nach der Gleichung

$$C_{28}H_{18}Cl_2O_2 + 4\,JH = C_{28}H_{20}O_2 + 2\,HCl + 2\,J_2;$$

2. Lepiden aus Oxylepiden durch weitere Einwirkung der Jodwasserstoffsäure entstanden;

3. Bichlorlepiden nach der Gleichung

$$C_{28}H_{18}Cl_2O_2 + 2\,JH = C_{28}H_{18}Cl_2O + H_2O + J_2.$$

Das Bichloroxylepiden entsteht nicht bei Behandlung des Oxylepidens mit Phosphorchlorid, sondern in diesem Falle tritt Bichlorlepiden, $C_{28}H_{18}Cl_2O$, auf nach der Gleichung

$$C_{28}H_{20}O_2 + 2\,PCl_5 = C_{28}H_{18}Cl_2O + POCl_3 + PCl_3 + 2\,HCl.$$

Die Zersetzung beginnt schon bei 90° und ist beendigt, wenn das Thermometer auf 110° gestiegen ist.

Oxylepiden und Lepiden liefern also mit Phosphorchlorid dieselben Verbindungen, und zwar immer Chlorsubstitutionsproducte des Lepidens. Ich habe nicht versucht, diese mit oxydirenden Substanzen in die Oxylepidenverbindungen überzuführen, auch nicht die letzteren aus den verschiedenen Chlorsubstituten des Thionessals mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium darzustellen; obgleich es wohl kaum zweifel-

haft ist, dafs sie nach beiden Methoden erhalten werden können.

Bichlorlepiden, $C_{28}H_{18}Cl_2O$. — Lepiden oder Oxylepiden wird mit Phosphorchlorid, oder Bichloroxylepiden mit Essigsäure und Zink behandelt. — Das Bichlorlepiden krystallisirt in kleinen weifsen Nadeln, bei langsamer Krystallisation in grofsen Spiefsen, schmilzt bei 156° und löst sich ziemlich leicht in Eisessig und Benzol, schwer in Aether und Alkohol.

0,339 Grm. lieferten 0,943 Kohlensäure und 0,133 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{28}H_{18}Cl_2O$		Gefunden
C	336	76,2	75,9
H	18	4,1	4,3
Cl	71	16,1	—
O	16	3,6	—
	441	100,0.	

Bei 24stündiger Einwirkung von Natriumamalgam auf die heifse weingeistige Lösung des Bichlorlepidens wird die Hälfte des Chlors herausgenommen und *Chlorlepiden*, $C_{28}H_{19}ClO$, gebildet.

0,510 Grm. Bichlorlepiden lieferten mit Natriumamalgam 0,148 Chlorsilber = 7,7 pC. Cl. Die Rechnung verlangt 8,0 pC. Cl.

Das Chlorlepiden setzt sich aus der alkoholischen Lösung in grofsen, concentrisch gruppirten Nadeln ab, die nicht in Aether, schwer in Alkohol, leicht in Benzol löslich sind und bei 143 bis 146° schmelzen.

Pentachlorlepiden, $C_{28}H_{15}Cl_5O$. — Oxylepiden wurde mit überschüssigem Phosphorchlorid und mit Phosphoroxychlorid ½ Stunde auf 200° erhitzt. — Es schiefst aus einem Gemenge von Benzol und Weingeist in undeutlichen Krystallen an, die bei 186° schmelzen, und in Alkohol, Aether, Eisessig und Essigäther nicht oder sehr schwer, in Benzol leicht löslich sind.

0,331 Grm. lieferten 0,744 Kohlensäure und 0,086 Wasser.

0,795 Grm. lieferten 1,093 Chlorsilber.

	Berechnet nach der Formel $C_{28}H_{15}Cl_5O$		Gefunden
C	336	61,2	61,3
H	15	2,8	2,9
Cl	177,5	33,0	33,8
O	16	3,0	—
	544,5	100,0.	

Auch dem Pentachlorlepiden wird bei der Digestion seiner Lösung in Alkohol und Benzol mit Natriumamalgam Chlor entzogen.

Hexachlorlepiden, $C_{28}H_{14}Cl_6O$. — Bichloroxylepiden wurde 1 Stunde mit Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid auf 200° erhitzt. — Gelbe amorphe Substanz, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, bei 60° erweichend und zwischen 80 und 90° schmelzend.

0,273 Grm. lieferten 0,566 Kohlensäure und 0,074 Wasser.

0,143 Grm. lieferten 0,214 Chlorsilber.

	Berechnet nach der Formel $C_{28}H_{14}Cl_6O$		Gefunden
C	336	58,0	56,5
H	14	2,4	2,9
Cl	213	36,8	37,0
O	16	2,8	—
	579	100,0.	

Das Kohlenstoffdeficit hat wahrscheinlich seinen Grund in der Schwerverbrennlichkeit der Substanz.

Als Lepiden mit Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid 1 Stunde auf 180° erhitzt wurde, lieferte das Product beim Umkrystallisiren aus einer Mischung von Alkohol und Benzol zuerst bei 182° schmelzende undeutliche Krystalle, die sich nicht in Alkohol, Aether und Eisessig, leicht in Benzol lösten und der Analyse nach zu schliefsen ein Gemenge von Penta- und Hexachlorlepiden waren; aus der Mutterlauge schied sich wieder ein schön orangegelber, zwischen 80 und 90°

schmelzender, in Alkohol und Aether leicht löslicher Körper ab.

Octochlorlepiden, $C_{28}H_{12}Cl_8O$. — Bichlorlepiden wurde mit Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid 7 Stunden auf 210° erhitzt. — Orangegelbe amorphe Substanz, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, bei 70° erweichend und bei 97° schmelzend.

0,265 Grm. lieferten 0,492 Kohlensäure und 0,052 Wasser.

0,697 Grm. lieferten 0,240 Chlorsilber.

	Berechnet nach der Formel $C_{28}H_{12}Cl_8O$		Gefunden
C	336	51,8	50,6
H	12	1,9	2,3
Cl	284	43,8	44,0
O	16	2,5	—
	648	100,0.	

Diese Untersuchung noch weiter fortzuführen mangelte mir die Zeit, obgleich sich viele, vielleicht nicht sehr schwierig zu beantwortende Fragen aufdrängen. Ob z. B. die Einwirkung des Phosphorchlorids auf Lepiden oder Oxylepiden schon mit der Bildung des achtfach-gechlorten Lepidens beendigt ist? Ob isomerische Substitutionsproducte auftreten? Warum mit dem Hexachlorlepiden die Verbindungen plötzlich einen anderen Character annehmen, nämlich gelb, amorph und leicht löslich in Weingeist und Aether werden, während die mit niedrigerem Chlorgehalt weifs, krystallinisch und sehr schwer löslich in Weingeist und Aether sind? u. s. w.

Ich glaube aber bewiesen zu haben, dafs der Sauerstoff des Lepidens auch bei anhaltendem Erhitzen mit Phosphorchlorid auf 210° nicht fortgenommen wird, ohne Zweifel eine seltene Erscheinung.

Was nun endlich die Structur der untersuchten Verbindungen betrifft, so glaube ich in allen vier einen gemeinschaftlichen Kern $C_{28}H_{20}$ annehmen zu können, der sich auf

ähnliche Weise von dem Biacetylen — Tetrol *) — ableitet, wie das Tolan vom Acetylen.

C_2H_2
Acetylen

$$\begin{array}{c} HC{=}CH \\ | \quad\;\; | \\ HC{=}CH \end{array}$$
Tetrol

$C_2(C_6H_5)_2$
Phenylacetylen
Tolan

$$\begin{array}{c} (C_6H_5)C{=}C(C_6H_5) \\ | \quad\;\; | \\ (C_6H_5)C{=}C(C_6H_5) \end{array}$$
Phenyltetrol.

Die Bindung des Sauerstoffs und Schwefels würde dann stattfinden, wie es die folgenden Structurformeln zeigen.

$$\begin{array}{c} S \\ \diagup\diagdown \\ (C_6H_5)C{-}C(C_6H_5) \\ | \quad\;\; | \\ (C_6H_5)C{=}C(C_6H_5) \end{array};$$
Thionessal
(Sulfophenyltetrol)

$$\begin{array}{c} (\overset{''}{S}S) \\ \diagup\diagdown \\ (C_6H_5)C{-}C(C_6H_5) \\ | \quad\;\; | \\ (C_6H_5)C{=}C(C_6H_5) \end{array};$$
Tolallylsulfür
(Bisulfophenyltetrol)

$$\begin{array}{c} O \\ \diagup\diagdown \\ (C_6H_5)C{-}C(C_6H_5) \\ | \quad\;\; | \\ (C_6H_5)C{=}C(C_6H_5) \end{array};$$
Lepiden
(Oxyphenyltetrol)

$$\begin{array}{c} (\overset{''}{O}O) \\ \diagup\diagdown \\ (C_6H_5)C{-}C(C_6H_5) \\ | \quad\;\; | \\ (C_6H_5)C{=}C(C_6H_5) \end{array}.$$
Oxylepiden
(Bioxyphenyltetrol)

Greifswald, den 15. Septbr. 1869.

Ueber die Synthese einer mit der Zimmtsäure homologen Säure;

von *Rudolph Fittig* und *Paul Bieber.*

Im Jahre 1856 machte Bertagnini **) die sehr interessante Beobachtung, dafs bei 8- bis 10stündigem Erhitzen

---

*) Vgl. Limpricht: Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1869, S. 211.

**) Diese Annalen C, 125.

äquivalenter Mengen Bittermandelöl und Chloracetyl auf 120 bis 130° Zimmtsäure entsteht. Wendet man nur die empirischen Formeln an, so kann man die dabei stattfindende Reaction durch die einfache Gleichung

$$C^7H^6O + C^2H^3OCl = C^9H^8O^2 + ClH$$

ausdrücken; aber diese Gleichung giebt von dem eigentlichen Verlauf der Reaction gar keine Rechenschaft, weil unmöglich durch den blofsen Zusammentritt der beiden Reste $C^7H^5O = C^6H^5.CO$ und $C^2H^3O = CH^3.CO$ eine Säure von der Constitution $C^6H^5-CH=CH-CO.OH$ entstehen kann. Die Erklärung dieser merkwürdigen Reaction verdanken wir Baeyer. In seiner Abhandlung über Condensation und Polymerie *) zeigte Baeyer, dafs diese Zimmtsäurebildung als eine Aldehydcondensation zu betrachten ist, und in der Weise verläuft, dafs zunächst durch Austritt von zwei Wasserstoffatomen aus der Gruppe CH^3 des Chloracetyls und von einem Sauerstoffatom aus der Gruppe CHO des Bittermandelöls Wasserbildung und Condensation stattfindet und so das Chlorid der Zimmtsäure entsteht :

$$\left.\begin{array}{l} C^6H^5-CH\,|\,O\,| \\ \quad + CH\,|\,H^2|.COCl \end{array}\right. = C^6H^5-CH=CH-COCl + H^2O,$$

welches sich dann nachher mit dem gleichzeitig entstandenen Wasser in bekannter Weise umsetzt. Genau in derselben Weise hat Kekulé vor Kurzem**) diesen Procefs erklärt und seine höchst interessanten Versuche haben die Richtigkeit der Ansicht von Baeyer fast unzweifelhaft gemacht.

Eine dieser Zimmtsäurebildung ganz ähnliche Reaction hat auch Perkin entdeckt, aber, wie wir glauben, unrichtig interpretirt. Durch Erhitzen von Natrium-Salicylaldehyd mit Essigsäure-Anhydrid erhielt dieser Chemiker bekanntlich Cu-

*) Diese Annalen, Suppl.-Bd. V, 81.

**) Berichte der chemischen Gesellschaft 1869, 365.

marin*). Nach Perkin's Ansicht ist das Cumarin ein gemischtes Säureradical, welches aus 1 Mol. Acetyl, verbunden mit 1 Mol. des Radicals C^7H^5O (Diptyl) besteht, und dem die Constitutionsformel $\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}CO\\C^6H^3\end{matrix}\right)\\\left(\begin{matrix}CO\\CH^3\end{matrix}\right)\end{matrix}\right\}$, d. i. nach unserer Schreibweise die Formel $C^6H^3\left\{\begin{matrix}CO\\C^2H^3O\end{matrix}\right.$ zukommt. Perkin nimmt ferner an, dafs bei der künstlichen Bildung des Cumarins zuerst Acetyl-Salicylaldehyd entstehe und dieser Wasser abgebe. Er erklärt diesen Procefs durch die Gleichungen :

$$\left.\begin{matrix}COH\\C^6H^4\\Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}COH\\C^6H^4\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Na\end{matrix}\right\}O$$

Natrium-Salicylaldehyd Acetyl-Salicylaldehyd

und

$$\left.\begin{matrix}COH\\C^6H^4\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O - H^2O = \left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}CO\\C^6H^3\end{matrix}\right)\\\left(\begin{matrix}CO\\CH^3\end{matrix}\right)\end{matrix}\right\}$$

Cumarin.

Schon vor längerer Zeit**) hat der Eine von uns darauf aufmerksam gemacht, wie wenig wahrscheinlich die Cumarinformel von Perkin sei, wie sogar die eigenen Versuche dieses Chemikers gegen die Richtigkeit seiner Annahme in Betreff des Bildungsprocesses sprechen, und wie einfach alle Beobachtungen von Perkin zu erklären seien, wenn man annehme, dafs der Procefs in ähnlicher Weise wie die Reaction von Bertagnini, nämlich nach der Gleichung

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}NaO\\CHO\end{matrix}\right. + (CH^3CO)^2O = C^6H^4\left\{\begin{matrix}NaO\\CH{=}CH{-}COHO\end{matrix}\right. + CH^3.COHO,$$

$$\text{d. i.} = C^6H^4\left\{\begin{matrix}HO\\CH{=}CH{-}COHO\end{matrix}\right. + CH^3.CONaO$$

verlaufe, dafs sich zuerst Oxyzimmtsäure, d. i. Cumarsäure, bilde und diese dann unter dem Einflufs des überschüssigen

*) Diese Annalen CXLVII, 229.

**) Zeitschrift für Chemie, N. F., IV, 595.

Essigsäure-Anhydrids und der hohen Temperatur unter Wasserverlust in ihr Anhydrid $C^6H^4\langle{}^{O-CO}_{CH=CH}\rangle$, d. i. in Cumarin übergehe. Wir wollen die Gründe, welche uns zu dieser Annahme führten, und die Schlüsse, welche wir aus denselben auf die Constitution einiger anderer Körper machten, hier nicht wiederholen, sondern nur kurz anführen, wie wir uns den Verlauf der Reaction bei dieser künstlichen Cumarinbildung vorstellen.

Wahrscheinlich verläuft dieselbe in mehreren Phasen. Zuerst findet in Folge von Wasserbildung doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome statt und es entsteht Natrium-Cumar-Essigsäure-Anhydrid :

$$C^6H^4\begin{cases}ONa\\CH\,|O|\\CH\,|H^2|-CO\end{cases} + \begin{matrix}\\ CH^3 - CO\end{matrix}\Big>O = C^6H^4\begin{cases}ONa\\CH=CH-CO\\\quad CH^3-CO\end{cases}\Big>O + H^2O,$$

welches durch Wasser zuerst in

$$C^6H^4\begin{cases}ONa\\CH=CH-CO.OH\end{cases} + CH^3-CO.OH$$

und dann weiter in

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\CH=CH-CO.OH\end{cases} + CH^3-CO.ONa,$$

d. i. in Cumarsäure und essigsaures Natrium zerlegt wird. Auf die Cumarsäure wirkt dann das überschüssige Anhydrid weiter in der oben besprochenen Weise ein. Es ist jedoch möglich und vielleicht noch wahrscheinlicher, dafs der Procefs noch einfacher verläuft und das Natrium-Cumar-Essigsäure-Anhydrid in demselben Momente, wo es sich bildet, auch schon in Cumarin und essigsaures Natrium zerfällt :

$$C^6H^4\begin{cases}ONa\\CH=CH-CO\\\quad CH^3-CO\end{cases}\Big>O = C^6H^4\begin{cases}O-CO\\\quad\quad |\\CH=CH\end{cases} + CH^3CO.ONa.$$

Die einfachste Annahme, dafs sich zuerst Acetyl-Salicylaldehyd $C^6H^4\langle{}^{O-CO-CH^3}_{CHO}$ und essigsaures Natrium bilde

und dann erst aus diesem fertigen Acetyl-Salicylaldehyd Wasser austrete und in Folge davon die doppelte Bindung der beiden Kohlenstoffatome eintrete, ist unzulässig, weil Perkin gefunden hat, dafs das Acetyl-Salicylaldehyd weder beim Erhitzen für sich, noch mit Essigsäure-Anhydrid Cumarin liefert.

Wie aber auch der Verlauf der Reaction ist, ob sich vorübergehend Cumarsäure bildet oder nicht, so scheint uns das doch unzweifelhaft zu sein, dafs die Cumarinbildung eine der Zimmtsäurebildung vollständig analoge Erscheinung ist.

Perkin*) hat gegen diese Erklärungsweise geltend gemacht, dafs das Cumarin nicht die Eigenschaften eines Säureanhydrids besitze, weil es schwieriger als die anderen bekannten Anhydride in die entsprechende Säure (Cumarsäure) verwandelt wird und weil es mit Ammoniak kein Amid giebt. Allerdings verhält das Cumarin sich ganz anders, als das Essigsäure-Anhydrid und die meisten anderen Anhydride der Sumpfgasgruppe; aber einerseits gehört es nicht zu dieser Gruppe und andererseits kann das Verhalten des Essigsäure-Anhydrids keineswegs als typisch für das Verhalten aller anderen Anhydride hingestellt werden. Selbst hinsichtlich der Constitution der Anhydride findet ein wesentlicher Unterschied statt, der nothwendig von Einflufs auf das Verhalten derselben sein mufs. Das Essigsäure-Anhydrid und das Lactid z. B. sind nicht gleich constituirt. Im Essigsäure-Anhydrid $\begin{matrix} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{matrix}\!\!>\!O$ verbindet der Sauerstoff zwei oxydirte Kohlenstoffatome mit einander, im Lactid $\begin{matrix} CH^3-CH \\ | \\ CO \end{matrix}\!\!>\!O$ dagegen ein oxydirtes Kohlenstoffatom mit einem Kohlenwasserstoff. Schon a priori kann man annehmen, dafs Anhydride der

*) Journ. of the chem. soc. 1869, 192.

letzteren Art beständiger sein müssen, als die der ersteren Art, und in der That läfst sich das Lactid aus Alkohol ohne Zersetzung umkrystallisiren, während das Essigsäure-Anhydrid dadurch sofort in Essigäther und Essigsäure zerlegt wird. Die Anhydride der aromatischen Gruppe, welche dem Essigsäure-Anhydrid analog constituirt sind, unterscheiden sich von diesem schon durch eine viel gröfsere Beständigkeit — das Benzoësäure-Anhydrid läfst sich nicht allein aus heifsem Alkohol umkrystallisiren, sondern wird auch von kaltem Wasser gar nicht und von siedendem nur sehr langsam in Benzoësäure verwandelt —, und daraus ergiebt sich von selbst, dafs die dem Lactid analogen aromatischen Anhydride, zu denen wir das Cumarin rechnen, noch weit beständigere Körper sein müssen. Wir kennen aber auch wenigstens ein hierher gehörendes Anhydrid, nämlich das von Gerhardt aus salicylsaurem Natrium mit Phosphoroxychlorid erhaltene Salicylid, welches nach der Formel $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}O\\|\\CO\end{matrix}\right.$ constituirt ist*), und dieses ist fast eben so beständig, wie das Cumarin. Beim Kochen mit Wasser, Alkohol und kohlensauren Alkalien wird es nicht angegriffen, Ammoniak wirkt selbst bei 100° nur aufserordentlich langsam darauf ein und nur durch Erhitzen mit Kalilauge wird es in Salicylsäure verwandelt. Gerade so verhält sich das Cumarin.

Es ist Perkin gelungen, durch Einwirkung der Homo-

*) Trotz der Untersuchungen von Kraut (diese Annalen CL, 17) scheint es uns, als ob die einfache Formel von Gerhardt $C^7H^4O^2$ wahrscheinlicher als die Formel $C^{56}H^{34}O^{17}$ wäre. Dafs der Kohlenstoffgehalt um etwa 1 pC. niedriger gefunden wurde, als die Formel verlangt, kann nach unserer Meinung bei einem Körper von den Eigenschaften des Salicylids nicht überraschen und rührt vielleicht von der Beimengung einer kleinen Menge von Disalicylsäure (Salicylosalicylsäure nach Kraut) her.

logen des Essigsäure-Anhydrids auf Natrium-Salicylwasserstoff die Homologen des Cumarins zu erhalten. Dadurch war es für uns sehr wahrscheinlich geworden, dafs auch die Reaction von Bertagnini einer allgemeineren Anwendung fähig und zur Darstellung der Homologen der Zimmtsäure geeignet sein würde. Der Versuch hat die Richtigkeit dieser Annahme ergeben.

Gleiche Gewichtstheile Bittermandelöl und Butyrylchlorid (Siedep. 95°; aus reiner Gährungsbuttersäure mit Phosphorchlorür bereitet) wurden in zugeschmolzenen Röhren 3 bis 4 Tage auf 120 bis 130° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren entwich Salzsäure. Der tief braun gefärbte dickflüssige Röhreninhalt wurde in Wasser gegossen, dann kohlensaures Natrium bis zur deutlich alkalischen Reaction hinzugesetzt und das Ganze einige Zeit im Sieden gehalten. Dabei verflüchtigte sich Bittermandelöl und es schied sich ein in der Hitze dickflüssiges, beim Erkalten erhärtendes braunschwarzes Harz ab. Von diesem wurde abfiltrirt, das klare und vollkommen farblose Filtrat auf ein kleines Volumen verdunstet und dann mit Salzsäure versetzt, wodurch die neue Säure gefällt wurde. Sie war immer farblos, meistens krystallinisch, zuweilen aber, besonders wenn die Lösung sehr weit eingedampft war, in Folge von beigemengter Buttersäure flüssig. Im letzteren Falle wurde sie mit etwas Wasser einige Zeit am aufwärts gerichteten Kühler gekocht, um die gröfste Menge der Buttersäure zu lösen. Beim Erkalten schied sie sich dann ebenfalls krystallinisch ab. Aber auch die feste krystallinische Säure enthält immer noch Buttersäure; sie riecht stark danach und ihr Schmelzpunkt liegt beträchtlich niedriger als der der reinen Säure. Durch blofse Behandlung mit Wasser läfst sie sich ohne erheblichen Verlust nicht davon trennen. Am Leichtesten erhält man sie rein, wenn man sie in ihr Calcium- oder Baryumsalz verwandelt und

diese Salze durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser von den leichter löslichen buttersauren Salzen trennt. Die aus dem reinen Baryumsalz abgeschiedene und aus siedendem Wasser umkrystallisirte Säure wurde analysirt.

0,1594 Grm. gaben 0,4381 CO^2 = 0,11948 C, und 0,0940 H^2O = 0,01044 H.

	Berechnet		Gefunden
C^{11}	132	75,00	74,96
H^{12}	12	6,82	6,55
O^2	32	18,18	—
	176	100,00.	

Die neue Säure hat demnach die erwartete Zusammensetzung $C^{11}H^{12}O^2$ und ist homolog mit der Zimmtsäure. Sie steht zu der Zimmtsäure in derselben Beziehung, wie die Angelicasäure zur Acrylsäure, und da man die Zimmtsäure als phenylirte Acrylsäure betrachten kann, so dürfte unsere Säure als eine phenylirte Angelicasäure anzusehen sein. Wir wollen sie deshalb mit dem Namen *Phenylangelicasäure* bezeichnen. Ihre wahre Constitution ergiebt sich jedoch aus der Art ihrer Bildung noch nicht mit Sicherheit, weil wir nicht wissen, welche beiden Wasserstoffatome des Butyrylchlorids zur Wasserbildung verwandt werden. Wahrscheinlich erfolgt der Procefs nach der Gleichung

$$\begin{array}{l} C^6H^5.CH\boxed{O} \\ + \; CH\boxed{H^2}\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO.Cl \end{array} = C^6H^5.CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO.Cl + H^2O,$$

$$\text{d. i.} = C^6H^5.CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO.OH + ClH,$$

aber das Sauerstoffatom des Aldehyds kann, wie man leicht einsieht, auch zwei Wasserstoffatome von einem der mittleren Kohlenstoffatome abreifsen. Die entstehende Säure würde dann entweder nach der Formel $C^6H^5.CH{=}C\langle{}^{CH^3}_{CH^2-CO.OH}$ oder nach der Formel $C^6H^5.CH{=}C\langle{}^{CH^2-CH^3}_{CO.OH}$ constituirt sein.

Welche von diesen drei Formeln die richtige ist, das dürfte sich ohne ein sehr genaues Studium der Zersetzungsproducte wohl schwer entscheiden lassen.

Die Phenylangelicasäure krystallisirt aus heifsem Wasser in langen feinen farblosen Nadeln. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem leichter, aber immerhin noch ziemlich schwer, in Alkohol dagegen leicht löslich. Sie schmilzt bei 81° und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Die reine Säure ist geruchlos.

Phenylangelicasaures Baryum, $(C^{11}H^{11}O^{2})^{2}Ba$. — Wurde durch Kochen der rohen Säure mit Wasser und kohlensaurem Baryum dargestellt und durch öfteres Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heifsem leichter löslich und krystallisirt in farrenkrautartig vereinigten farblosen Nadeln. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ist wasserfrei.

0,2523 Grm. gaben 0,1207 $BaSO^{4}$ = 0,0710 Ba.

	Berechnet		Gefunden
$(C^{11}H^{11}O^{2})^{2}$	350	71,87	—
Ba	137	28,13	28,35
	487	100,00.	

Phenylangelicasaures Calcium, $(C^{11}H^{11}O^{2})^{2}Ca$. — Wurde wie das Baryumsalz dargestellt und durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Es gleicht dem Baryumsalz sehr und krystallisirt wie dieses in Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind.

0,3396 Grm. des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0,1236 $CaSO^{4}$ = 0,0364 Ca.

	Berechnet		Gefunden
$(C^{11}H^{11}O^{2})^{2}$	350	89,74	—
Ca	40	10,26	10,70
	390	100,00.	

Der etwas zu hoch gefundene Calciumgehalt rührt daher, dafs das Salz trotz zweimaligen Umkrystallisirens noch nicht ganz frei von buttersaurem Calcium war. Die aus dem analysirten Salze wiedergewonnene Säure schmolz in Folge davon schon bei 75°, also 6° niedriger als die reine Säure;

In den Salzlösungen der Phenylangelicasäure erzeugt Eisenchlorid einen gelben, dem zimmtsauren Eisenoxyd sehr ähnlichen Niederschlag.

Verhalten der Phenylangelicasäure bei der Oxydation. — Da in der Phenylangelicasäure eben so wie in der Zimmtsäure noch der Benzolrest C^6H^5 enthalten ist, so mufs sie der Theorie nach dieselben aromatischen Oxydationsproducte, wie die Zimmtsäure, also Bittermandelöl und Benzoësäure liefern. Der Versuch hat gezeigt, dafs dieses in der That der Fall ist. Eine kleine Menge der ganz reinen Säure wurde mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure am aufwärts gerichteten Kühler erhitzt. Schon nach ganz kurzer Zeit trat der characteristische Geruch nach Bittermandelöl auf. Nach mehrstündigem Kochen wurde das Ganze mit viel Wasser verdünnt und auf ein kleines Volumen abdestillirt. Das sauer reagirende Destillat wurde mit Soda neutralisirt, eingedampft und darauf mit Salzsäure versetzt. Es schied sich eine Säure ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 120° schmolz, die Krystallform, den characteristischen Geruch und überhaupt alle Eigenschaften der Benzoësäure besafs.

Die Ausbeute an Phenylangelicasäure bei dem oben beschriebenen Verfahren ist eine aufserordentlich geringe. Wir haben eine Reihe von Versuchen gemacht, um die Bedingungen festzustellen, unter welchen sie sich vorzugsweise bildet, und dabei hat sich die obige Methode, nämlich langes Erhitzen auf 120 bis 130°, als die vortheilhafteste herausgestellt. Bei 100° findet nur äufserst langsam Einwirkung statt. Nach 5tägigem Erhitzen des Gemenges auf 100° entwich beim Oeffnen der Röhren nur sehr wenig Salzsäure, und die Untersuchung des Röhreninhaltes zeigte, dafs nur eine Spur von Phenylangelicasäure entstanden war. Wenn man auf 140 bis 150° erhitzt, so erfolgt die Reaction rascher

und beim Oeffnen der Röhren entweichen Ströme von Salzsäure; aber das Product enthält dann ebenfalls nur Spuren von Phenylangelicasäure und besteht fast ganz aus einem dunklen Harze. Uebrigens ist auch beim Erhitzen auf 120 bis 130° dieses Harz bei Weitem das Hauptproduct. Wir haben uns mit diesem Körper nicht weiter beschäftigt, weil keine Aussicht vorhanden war, denselben in einem Zustande zu erhalten, welcher Garantie für seine Reinheit bot. Aehnliche dunkelgefärbte Producte beobachtete auch Bertagnini bei der Synthese der Zimmtsäure, und Rossel *), welcher vor Kurzem Chloracetyl auf Anisaldehyd einwirken liefs, erhielt sogar nur derartige Körper.

Göttingen, den 6. October 1869.

Ueber Molybdänsäure und ihre Verbindungen;
von *Franz Ullik* **).

Die S. 346 meiner ersten Abhandlung ***) über die Verbindungen der Molybdänsäure erwähnten Krystalle gehören in die Reihe der isomorphen Doppelsalze der sogenannten Magnesiumgruppe. Sie sind nichts anderes als $MgK_2, 2SO_4 + 6aq.$, worin wechselnde Mengen von SO_4 durch MoO_4 †) vertreten werden können, ohne wesentlichen Einflufs auf die Krystallform. Man erhält sie leicht durch Vermischen der Lösungen von Ammoniumsulfat und Magnesiummolybdat oder von Magnesiumsulfat und Ammoniummolybdat. Nimmt man concentrirte heifse Lösungen und läfst durch Erkalten krystallisiren, oder

*) Diese Annalen CLI, 47.

**) Aus den Sitzungsberichten der k. Acad. d. Wissensch. in Wien im Auszuge mitgetheilt vom Verfasser.

***) Diese Annalen CXLIV.

†) Mo = 92, O = 16 u. s. w.

nimmt man einen bedeutenden Ueberschufs von Ammoniummolybdat, so sind die Krystalle reich an MoO_3; dagegen arm an dieser, wenn man verdünnte Lösungen anwendet und freiwillig verdampfen läfst. Erstere haben die Eigenschaft, beim Liegen an der Luft unter Abgabe von NH_3 und H_2O sich theilweise zu zersetzen; letztere sind beständig.

Ich habe sechs dieser Salze von verschiedener Darstellung analysirt. Direct bestimmt wurden MgO, SO_3, $(NH_4)_2O$; dann $(NH_4)_2O$ und H_2O zusammen durch Erhitzen mit einer gewogenen Menge reinen überschüssigen Bleioxyds.

Die Resultate sind folgende :

I. Erhalten durch Vermischen der mäfsig concentrirten Lösungen von $MgMoO_4 + 7aq.$ und $(NH_4)_2SO_4$ und freiwilliges Verdampfen.

	MgO	$(NH_4)_2O$	SO_3	MoO_3	H_2O
Gefund. pC.	10,53	12,05	34,21	13,82	29,4
O-Gehalte	4,21	3,71	20,52	4,74	26,13
			25,26		
Verhältn. d. O-Geh.	1	0,88	6		6,21

II. Erhalten durch Vermischen der Lösungen von $(NH_4)_2MoO_4$ und $MgSO_4 + 7aq.$ und freiwilliges Verdampfen. Mittel aus zwei Analysen :

	MgO	$(NH_4)_2O$	SO_3	MoO_3	H_2O
Gefund. pC.	10,88	13,31	37,39	9,37	29,05
O-Gehalte	4,35	4,09	22,43	3,21	25,82
			25,64		
Verhältn. d. O-Geh.	1	0,94	5,89		5,93.

III. Erhalten durch Abdampfen der vereinigten Lösungen von $MgSO_4 + 7aq.$ und $(NH_4)_2MoO_4$ bis zur Krystallhaut.

	MgO	$(NH_4)_2O$	SO_3	MoO_3	H_2O
Gefund. pC.	11,01	13,93	41,79	3,43	29,83
O-Gehalte	4,4	4,29	25,07	1,18	26,52
			26,25		
Verhältn. d. O-Geh.	1	0,97	5,96		6,02.

IV. Erhalten durch freiwilliges Verdunsten der vermischten concentrirten Lösungen von $MgSO_4 + 7aq.$ und $(NH_4)_2MoO_4$ bei bedeutendem Ueberschufs an letzterem Salz.

	MgO	$(NH_4)_2O$	SO_3	MoO_3	H_2O
Gefund. pC.	9,2	11,88	16,46	38,56	23,9
O-Gehalte	3,68	3,66	9,88	13,22	21,24
			23,1		
Verhältn. d. O-Geh.	1	0,99	6,27		5,77.

V. Erhalten durch Vermischen der heifsen concentrirten Lösungen von $MgMoO_4 + 7$ aq. und $(NH_4)_2SO_4$ und Krystallisiren durch Erkalten.

Mittel aus zwei Analysen :

	MgO	$(NH_4)_2O$	SO_3	MoO_3	H_2O
Gefund. pC.	9,79	11,98	20,03	33,27	24,93
O-Gehalte	3,91	3,69	12,02	11,41	22,16
			23,4		
Verhältn. d. O-Geh.	1	0,94	5,99		5,66.

VI. Erhalten durch Vereinigung der heifsen concentrirten Lösungen von $MgSO_4 + 7$ aq. und $(NH_4)_2MoO_4$ und Krystallisiren durch Erkalten.

Mittel aus zwei Analysen :

	MgO	$(NH_4)_2O$	SO_3	MoO_3	H_2O
Gefund. pC.	10,15	12,75	28,29	20,97	27,84
O-Gehalte	4,06	3,92	16,97	7,19	24,75
			24,16		
Verhältn. d. O-Geh.	1	0,96	5,95		6,09.

Das Sauerstoffverhältnifs zwischen MgO, $(NH_4)_2O$, (SO_3, MoO_3) und H_2O stellt sich also annähernd genug wie 1 : 1 : 6 : 6 heraus, wenn SO_3 und MoO_3 als einander vertretend angenommen werden. Die analysirten Krystalle, welche ich mit II, III, IV bezeichnet habe, wurden von Herrn Prof. v. Zepharovich *) gemessen und als isomorph erkannt mit den bekannten Doppelsulfaten der Magnesiumgruppe.

Nebst den in meiner ersten Abhandlung beschriebenen Salzen der Molybdänsäure erhielt ich noch einige andere von höherem Säuregehalt, die ich nachstehend anführen will.

*) Sitzungsber. d. k. Acad. d. Wissensch. in Wien, Bd. LVIII, 2. Abth., Juni 1868, S. 8.

Das Natriumsalz $NaHMo_5O_{16} + 10aq$. Es entsteht durch Auflösen des Salzes $Na_2M_3O_{10} + 7 aq$. (s.g. dreifach-saures Salz) in der entsprechenden Menge löslicher Molybdänsäure, sowie auch durch Auflösen von Natriumcarbonat in der erforderlichen Menge derselben Säure und Krystallisirenlassen durch freiwilliges Verdampfen. Das Salz gleicht ganz dem von mir früher beschriebenen von der Zusammensetzung $NaHM_4O_{13} + 8 aq$. (s. g. achtfach-saurem), bildet dieselben Krystalle, ist leicht löslich in Wasser. Es wurden mehrere Analysen des Salzes von getrennter Darstellung und mit mehrfach umkrystallisirtem vorgenommen, stets die schönsten losen Krystalle hierzu verwendet und immer die gleiche Zusammensetzung erhalten, so dafs an einer bestimmten chemischen Verbindung nicht gezweifelt werden kann.

A wurde auf dem ersten, B auf dem zweiten der angegebenen Wege erhalten; I und II sind von derselben Bereitung, III war einmal, IV zweimal, V viermal, ebenso VII zweimal umkrystallisirt.

		Gefunden							
		A.					B.		
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Berechnet
Im wasserfr. Zustande	Na_2O	4,14	4,19	4,30	4,37	4,38	4,51	4,10	4,28
Im krystall. Zustande	Na_2O	3,27	3,33	—	—	—	3,60	3,26	3,37
	H_2O	20,92	20,70	—	—	—	20,19	20,66	20,54

Natriumsalz $NaHMo_8O_{25} + 4 aq$. Diese Verbindung entsteht, wenn man neutrales Natriummolybdat ($Na_2MoO_4 + 2 aq$.) in wenig Wasser gelöst mit einem grofsen Ueberschufs von concentrirter Salpetersäure versetzt und zum Sieden erhitzt. Es scheidet sich als weifses unlösliches Pulver ab, das sich im Wasser fein zertheilt und durch's Filter geht, mit salpetersäurehaltigem Wasser jedoch sich durch Decantation auswaschen läfst. Diese Substanz wurde wiederholt dargestellt, und zwar mit ganz verschiedenen willkürlichen Mengen von Molybdänsäuresalz und Salpetersäure. Immer zeigte sich der

Gehalt an H_2O und Na_2O constant, so dafs man den Körper als constante chemische Verbindung anzunehmen hat. Die vom Waschen anhängende Salpetersäure geht beim Trocknen an der Luft fort. Alle untersuchten Mengen stammen von getrennter Darstellung, nur II und III sind von derselben Bereitung.

	Gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	V.	Berechnet
Na_2O	2,56	2,63	2,48	2,43	2,44	2,52
H_2O	7,06	6,70	7,15	7,06	6,82	6,57

$Na_2Mo_8O_{25} + 4$ aq. Wenn man 2 Molecule des vorher beschriebenen Salzes mit der Lösung eines Moleculs Natriumcarbonat übergiefst und umrührt, so entweicht Kohlensäure, und es bleibt ein weifses schwerlösliches Pulver (α) zurück. Nimmt man gleiche Molecule des Molybdates und Carbonates, so erhält man ein schwerlösliches Pulver (β) und ein zweites Salz, welches in Lösung geht. α und β haben dieselbe Zusammensetzung und zwar wie sie vorstehende Formel angiebt.

	Gefunden		
	α	β	Berechnet
Na_2O	4,05	4,37	4,94
H_2O	5,74	6,15	6,13.

Dieses Salz ist also das zum vorhergehenden sauren gehörige neutrale Salz. Dafs der Gehalt an Na_2O etwas beträchtlich zu gering gefunden wurde, mag jedenfalls davon herrühren, dafs durch nicht genug anhaltendes Umrühren ein Theil des sauren Salzes sich der Einwirkung des Natriumcarbonates entzog und dem gebildeten neutralen beigemengt blieb.

Läfst man die bei der Darstellung von β erhaltene Lösung verdunsten, so erhält man das Salz $Na_2Mo_3O_{10} + 7$ aq.; es enthielt im wasserfreien Zustande 13,18 pC. Na_2O, während die Rechnung 12,86 pC. verlangt.

Ich will hier anführen, dafs das in meiner ersten Abhandlung beschriebene Salz $NaHMo_4O_{13} + 8$ aq. sich ähnlich

verhält, wie das Salz $NaHMo_8O_{25} + 4aq$. Behandelt man 2 Molecule des ersteren mit 1 Mol. Natriumcarbonat, so erhält man die Verbindung $Na_2Mo_4O_{13} + 6aq$. (α); nimmt man gleiche Molecule, so erhält man dasselbe Salz (β). Man setzt hierbei, um die von mir erwähnte Zersetzung der reinen Lösung der Verbindung $Na_2Mo_4O_{13}$ zu verhindern, etwas NaCl hinzu *).

	Gefunden		
	α	β	Berechnet
Na_2O	8,23	8,64	8,49
H_2H	16,02	15,66	14,79.

Der zu hohe Wassergehalt rührt daher, dafs die Salze aus Versehen in nicht völlig lufttrockenem Zustande analysirt wurden.

Aus diesem Verhalten der zwei sauren Salze folgt, dafs sie nicht mehr als ein Atom Na noch aufnehmen können, und dafs daher die ihnen zu Grunde liegenden Hydrate zweibasische Säuren sind.

$Na_2Mo_{10}O_{31} + 12aq$. Dieses wurde erhalten durch Versetzen der Lösung des Salzes $Na_2MoO_4 + 2aq$. mit der dem Na_2 äquivalenten Menge Chlorwasserstoffsäure und Erhitzen auf dem Wasserbade.

Es scheidet sich als weifses krystallinisches, in Wasser schwerlösliches Pulver ab.

	Wasserhaltiges Salz		Wasserfreies Salz Gefunden		
	Gefunden	Berechnet	I.	II.	Berechnet
Na_2O	3,71	3,69	4,28	4,63	4,24
H_2O	13,19	12,87	—	—	—

Die amorphe lösliche Molybdänsäure hält bei verschiedenen Temperaturen constante Mengen von Wasser zurück, welche bestimmten condensirten Hydraten entsprechen. Zu den darauf bezüglichen Versuchen wurde vollkommen reine, nach der von mir angegebenen Methode dargestellte Säure von

*) Diese Annalen CXLIV, 328.

drei getrennten Bereitungen A, B, C verwendet. Das Trocknen geschah in einem mit gut eingeriebenem Stöpsel versehenen Glasfläschen durch viele Stunden hindurch bei constanter Temperatur, bis mehrere der letzten Wägungen, nach längeren Zwischenräumen vorgenommen, übereinstimmten.

Erhaltene Resultate :

	H_2O gefunden A.	B.	C.	Mittel	Entspr. Hydrat	H_2O berechn.
Bei 100°	6,47	5,85	6,37	6,23	$H_2Mo_2O_7$	6,04
Bei 120°	3,28	2,95	3,26	3,16	$H_2Mo_4O_{13}$	3,11
Bei 160-170°	1,51	1,71	1,64	1,62	$H_2Mo_8O_{25}$	1,58

Bei 250° verliert die Säure sämmtliches Wasser.

Bei mehrmonatlichem Liegen über Schwefelsäure verliert die lösliche Molybdänsäure langsam Wasser und zeigt dann einen constanten Wassergehalt von 6,62 pC. (Mittel aus zwei Versuchen : 6,55 und 6,68), so dafs jene Säure als das condensirte Hydrat $H_2Mo_2O_7$ angesehen werden kann.

Von anderen Hydraten erhielt ich das normale H_2MoO_4 und $H_2Mo_5O_{16}$.

H_2MoO_4. Dieses wurde nur einmal zufällig erhalten, als eine Lösung des Salzes $MgMoO_4 + 7$ aq. mit einer dem Mg beiläufig äquivalenten Menge Salpetersäure versetzt und sich selbst überlassen wurde. Bildete krystallinische Krusten, aus sehr kleinen Nadeln bestehend; war in kaltem Wasser fast gar nicht, in heifsem äufserst wenig löslich; verlor über Schwefelsäure nur 0,59 pC. hygroscopisches Wasser. Bei 100° ging kein Wasser weg. Die Substanz enthielt dann noch 11,76 pC. Wasser, während H_2MoO_4 11,39 pC. verlangt. Es gelang mir nicht, durch Wiederholung des Versuches die Substanz ein zweitesmal zu erhalten.

$H_2Mo_5O_{16}$. Dieses Hydrat erhielt ich auf verschiedene Weise.

I. Durch Eindampfen einer Lösung der amorphen Molybdänsäure auf dem Wasserbade.

II. Durch Kochen des Salzes $MgMoO_4 + 7$ aq. mit einem grofsen Ueberschufs von Salpetersäure.

III. Durch Kochen der wässerigen Lösung der amorphen Molybdänsäure mit Schwefelsäure.

Es scheidet sich ab als feines weifses, in Wasser fast unlösliches Pulver, das im Wasser sich zertheilend damit eine milchige Flüssigkeit giebt, welche trüb durch's Filter geht; mit salpetersäurehaltigem Wasser aber läfst es sich ganz gut durch Decantation auswaschen. An der Luft und schliefslich über Aetzkalk getrocknet verliert es leicht die anhängende Salpetersäure.

Die Substanz hat über Schwefelsäure getrocknet und bei 100° dieselbe Zusammensetzung und entspricht dem Hydrat von obiger Formel.

	Gefunden				Berechnet
	I.		II.	III.	
	a.	b.			
pC. H_2O	2,68	2,86	2,59	2,42	2,51

Die Resultate meiner Untersuchungen kurz zusammengefafst, ergiebt sich folgende Reihe von Molybdänsäuresalzen, welche den nebenstehenden Hydraten entsprechen :

$\acute{M}e_2MoO_4 + x$ aq.	H_2MoO_4
$\acute{M}e_2Mo_2O_7 + x$ aq.	$H_2Mo_2O_7$
$\acute{M}e_2Mo_3O_{10} + x$ aq.	$H_2Mo_3O_{10}$
$\acute{M}e_2Mo_4O_{13} + x$ aq. $\acute{M}eHMo_4O_{13} + x$ aq.	$H_2Mo_4O_{13}$
$\acute{M}eHMo_5O_{16} + x$ aq.	$H_2Mo_5O_{16}$
$\acute{M}e_2Mo_8O_{25} + x$ aq. $\acute{M}eHMo_8O_{25} + x$ aq.	$H_2Mo_8O_{25}$
$\acute{M}e_2Mo_{10}O_{31} + x$ aq.	$H_2Mo_{10}O_{31}$.

Von den Hydraten habe ich das 1., 2., 4., 5. und 6. erhalten; die übrigen sind als hypothetisch den Salzen zu Grunde liegend anzunehmen.

Im normalen Hydrat H_2MoO_4 läfst sich, den nachgewiesenen Analogieen zwischen Molybdänsäure, Schwefelsäure und Chromsäure entsprechend, das bivalente Radical MoO_2 annehmen, so dafs es die Constitutionsformel $MoO_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ erhält. Von diesem Hydrate lassen sich dann die anderen als condensirte, als Di-, Tri- u. s. w. Molybdänsäuren ableiten. Die Magnesiumalkali-Doppelsalze lassen sich ähnlich constituirt denken, wie die entsprechenden der Schwefelsäure.

Die in meiner ersten Abhandlung erwähnten amorphen Modificationen der Salze aus den Reihen $Me_2Mo_3O_{10} + xaq.$ und $Me_2Mo_4O_{13} + xaq.$ lassen sich ihrer Unbeständigkeit und ihres Verhaltens (namentlich beim Trocknen bei höherer Temperatur) wegen betrachten als Molecularverbindungen von Molybdat mit Hydrat, welche unter gewissen Umständen durch Wasseraustritt in die krystallinische, beständige, atomistische Verbindung übergehen, z. B. beim Trimolybdat:

$$Na_2MoO_4,\ H_2Mo_2O_7 - H_2O = Na_2Mo_3O_{10}.$$

Bezüglich des Näheren, was die analytischen Details und das Theoretische betrifft, erlaube ich mir auf die in den Sitzungsberichten der k. Academie der Wissenschaften in Wien erscheinende Abhandlung zu verweisen.

Ausgegeben am 24. März 1870.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CLIV.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1870.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND LXXVIII.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1870.

Inhaltsanzeige des CLIV. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CLIV. Bandes erstes Heft.

Untersuchungen über Salicinderivate;

von *Hugo Schiff*.

II. *Künstliche Bildung des Populins* *).

Es ist von Piria festgestellt worden, dafs das *Populin* bei Einwirkung von Säuren und Alkalien unter Wasseraufnahme in *Salicin* und *Benzoësäure* gespalten werden kann und das Populin wird hiernach als *Benzoylsalicin* $C^{13}H^{17}(C^7H^5O)O^7$ betrachtet. Die Aufstellung einer rationellen Formel für das Populin ist also bedingt durch diejenige einer solchen Formel für das Salicin. Letzteres wird durch verdünnte Säuren unter Wasseraufnahme in *Glycose* und *Saligenin* gespalten. Die Glycose wird wohl jetzt allgemein als das erste Aldehyd des Mannits betrachtet.

Mannit	Glycose
$C^6H^8(OH)^6$	$C^6H^7\begin{cases}O\\(OH)^5\end{cases}$

und für das Saligenin ist wohl die Formel $C^6H^4\begin{cases}OH\\CH^2.OH\end{cases}$ ebenfalls allgemein angenommen. Glycose und Saligenin können hiernach zur Bildung des Salicins in einer der folgenden Weisen zusammengekettet sein :

*) Die erste Abhandlung über Amide des Salicylaldehyds s. diese Annalen CL, 193.

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} C^6H^7\left\{\begin{array}{l} O \\ (OH)^4 \\ O \end{array}\right. \\ C^6H^4\left\{\begin{array}{l} \\ CH^2.OH \end{array}\right. \end{array} \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{array}{l} C^6H^7\left\{\begin{array}{l} O \\ (OH)^4 \\ \end{array}\right. \\ C^6H^4\left\{\begin{array}{l} CH^2 \\ OH \end{array}\right. \end{array}\Big\}O$$

Das Salicin kann, wie diefs Piria gezeigt hat, in eine Substanz (Helicin) übergeführt werden, welche sich zum Salicin verhält, wie Salicylaldehyd zum Saligenin. Dem Salicylaldehyd kommt die Formel $C^6H^4\left\{\begin{array}{l} OH \\ CHO \end{array}\right.$ zu. Der Salicylantheil des Salicins kann also, während er noch mit der Glycose verbunden ist, zwei Atome Wasserstoff verlieren, deren eines dem Hydroxyl der Gruppe $(CH^2.OH)$ angehört, und es kann also dieses Wasserstoffatom nicht zur Verkettung mit der Glycose verbraucht worden sein. Dem Salicin ist also die Formel I. zuzuschreiben.

Bezüglich der Formel des *Populins* gelangen wir nun zur weiteren Frage, ob das Benzoyl Wasserstoff im Hydroxyl des Salicylantheils oder in einem der Zuckerhydroxyle ersetzt. Diese Frage wird entschieden durch die Thatsache, dafs das Populin in *Benzoylhelicin* verwandelt werden kann. Die oben erörterte Argumentation ist also auch hier anwendbar und ergiebt, dafs das Populin noch die Alkoholgruppe $(CH^2.OH)$ enthält. Das Benzoyl vertritt also Wasserstoff im Glycoseantheil des Salicins und das Populin erhält hiernach die Formel :

$$\begin{array}{l} C^6H^7\left\{\begin{array}{l} O \\ (OH)^3 \\ O.C^7H^5O \\ O \end{array}\right. \\ C^6H^4\left\{\begin{array}{l} \\ CH^2.OH \end{array}\right. \end{array}$$

Bezüglich der künstlichen Bildung des Populins liegt nur eine einzige Angabe vor (Jahresbericht f. 1862, S. 483), nach welcher aus der weingeistigen Lösung gleicher Molecule von Salicin und Benzoësäure Populin auskrystallisiren soll ; diese Angabe hat sich nicht bestätigt. Die Einwirkung des

Chlorbenzoyls auf Salicin scheint schon von Piria und wohl auch von anderen Forschern geprüft worden zu sein, und es haben diese Versuche wohl nur eine harzige Substanz ergeben, wie es auch mir bei den ersten Versuchen widerfahren ist. Mischt man Salicin mit etwas mehr als einem Molecul Chlorbenzoyl, so entsteht ein dicker Brei, aus welchem sich sehr langsam Salzsäure entwickelt; selbst nach dreitägiger Einwirkung bei mittlerer Temperatur im offenen Gefäfs kann durch Zusatz von Aether der gröfste Theil des Salicins unverändert abgeschieden werden. Wird der Versuch in einem Reagensrohr vorgenommen, so bildet sich öfters an der Oberfläche ein Pfropf, welcher der sich entwickelnden Salzsäure keinen Durchgang gestattet, und in diesem Falle tritt sehr bald Bräunung und Veränderung des Salicins ein.

Wird die breiförmige Mischung von Salicin und Chlorbenzoyl im geschlossenen Rohre erwärmt, so erfolgt schon unterhalb 100° nach kurzer Zeit heftige Einwirkung, bei welcher auch wohl die Röhre zerschmettert wird. In diesem Falle entzieht das Chlorbenzoyl dem Salicin die zur Zersetzung in Salzsäure und Benzoësäure nöthige Wassermenge. Beim Oeffnen der Röhre entweichen Ströme von Salzsäuregas, die fast schwarze trockene Masse giebt an Aether reichliche Mengen von Benzoësäure ab, und nach dem Auskochen mit Wasser bleibt eine kohleähnliche harzige Substanz, welche von kalten concentrirten Säuren und von kochender Kalilauge nicht angegriffen wird, aber beim Kochen mit Salpetersäure unter Entwickelung von Stickoxyd und von Kohlensäure Pikrinsäure liefert. Die fragliche Substanz verbrennt nur schwierig; die Analyse ergiebt, dafs bei ihrer Bildung dem Salicin einfach vier Molecüle Wasser entzogen werden.

$$C^{13}H^{18}O^7 - 4H^2O = C^{13}H^{10}O^3.$$

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	72,9	72,8
Wasserstoff	4,7	4,9.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich, dafs die Einwirkung des Chlorbenzoyls unter Anwendung eines gröfseren Ueberschusses desselben stattfinden mufs. Die sich bildende Salzsäure darf nicht in dem Gemenge zurückgehalten werden, und zu diesem Zwecke ist es practischer, kleine Kochfläschen mit breitem Boden anzuwenden, auf welche man eine lange, oben fein ausgezogene Röhre setzt. Oefteres Umschütteln bewirkt die leichtere Entwickelung der Salzsäure. Während der Nacht leitete ich mittelst eines kleinen Doebereiner'schen Apparates einen langsamen Kohlensäurestrom durch das Gemenge. Jedes Kölbchen beschickte ich mit 10 bis 15 Grm. Salicin (getrocknet und fein gepulvert) und 40 bis 50 Grm. Chlorbenzoyl. Das Gemenge wurde 24 Stunden lang bei mittlerer Temperatur stehen lassen. Weitere 24 Stunden erwärmte man auf etwa 40° und liefs in den darauf folgenden 48 Stunden die Temperatur sehr allmälig auf 80° steigen. Eine grauröthliche Färbung ist hierbei nicht zu vermeiden. Man erhält schliefslich eine dickflüssige, noch Ungelöstes enthaltende Masse, welche man mit dem mehrfachen Volum absoluten Aethers versetzt. Das nicht veränderte Salicin scheidet sich hierbei gänzlich aus, während die Benzoylderivate des Salicins in der Mischung von Chlorbenzoyl und Aether gelöst bleiben. Man filtrirt und wascht das Salicin mit etwas Aether aus. Von dem Filtrat wird zunächst der Aether im Wasserbade abdestillirt; ein grofser Theil des Chlorbenzoyls kann durch Destillation im luftverdünnten Raum bei 100 bis 110° wiedergewonnen werden, ohne dafs Zersetzung eintritt. Die Masse färbt sich zwar rothbraun, aber die einzige Veränderung besteht in der Umwandlung eines Theils des *Mono-* und *Dibenzoylsalicins* in *Tetrabenzoylsalicin*, welches somit das Hauptproduct bildet. Den noch viel Chlorbenzoyl ent-

haltenden Rückstand der Destillation versetzt man mit viel Wasser, etwa dem 20 fachen Volum; es scheidet sich eine resinöse Masse aus, welche stark nach Benzoëäther riecht. Diese Masse wird unter 3- oder 4 maliger Erneuerung obiger Wassermenge so lange ausgekocht, als noch Benzoëäther mit den Wasserdämpfen entweicht. Beim Erkalten der gesammelten Wassermengen krystallisirt Benzoësäure. Das Wasser wird verdampft, der Rückstand bei 100° getrocknet und mit absolutem Aether behandelt. Letzterer löst Benzoësäure und läfst einen fast weifsen krystallinischen Rückstand von *Monobenzoylsalicin* (Populin). Die genügend mit Wasser ausgekochte harzige Masse wird nun beim Erkalten fest und pulverisirbar. Das Pulver wird mit absolutem Aether im Ueberschufs behandelt. Es löst sich *Tetrabenzoylsalicin* und dem Rückstand von *Mono-* und *Dibenzoylsalicin* kann ersteres mittelst siedenden Wassers entzogen werden.

Ein Gemenge von Benzoylsalicinen mit unverändertem Salicin kann auch durch Zusammenschmelzen von getrocknetem Salicin mit *Benzoëanhydrid* erhalten werden. Beide Substanzen schmelzen leicht zusammen und man erhält beim Erkalten eine farblose, etwas hygroscopische glasige Masse. Salicin, Populin und Benzoësäure entzieht man ihr durch Auskochen mit Wasser. Beim Eindampfen des wässerigen Auszugs krystallisirt zuerst Benzoësäure und Populin, durch Aether trennbar. Der in Wasser nicht lösliche Theil besteht aus Di- und Tetrabenzoylsalicin (letzteres auch hier das Hauptproduct), ebenfalls durch Aether zu trennen.

$$\textit{Benzoylsalicin (Populin)},\ \begin{matrix} C^6H^7\left\{\begin{matrix} O \\ (OH)^3 \\ O\,.\,C^7H^5O \\ O \end{matrix}\right. \\ C^6H^4\left\{\begin{matrix} \\ CH^2\,.\,OH \end{matrix}\right. \end{matrix} + 2H^2O = C^{20}H^{26}O^{10},$$

wird nach Piria bereits unter 100° wasserfrei = $C^{20}H^{22}O^8$. Für das künstlich erhaltene Populin fand ich, dafs bereits

das im Vacuo über Schwefelsäure getrocknete Präparat der letzteren Formel entspricht.

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	61,4	61,5
Wasserstoff	5,9	5,7.

Prof. Lieben war so gütig, mir eine Probe des im Turiner Laboratorium sich befindlichen natürlichen Populins von Piria zukommen zu lassen, so dafs ich mein künstliches Product direct mit jenem vergleichen konnte. Die beiden Substanzen zeigten sich hierbei, was die einzelnen Reactionen und die physikalischen Eigenschaften betrifft, vollkommen identisch. Einzelne kleinere Differenzen haben wohl keine Wichtigkeit. So ist das natürliche Populin geruchlos, während dem künstlichen der bekannte Geruch der Benzoëverbindungen hartnäckig anhängt. Der süfsliche lakritzähnliche Geschmack ist bei allen Präparaten vorhanden, doch trat er nicht bei allen gleich stark hervor. Der lakritzähnliche Geschmack war am intensivsten bei einem mit Benzoëanhydrid dargestellten Präparat. Es ist zu bemerken, dafs auch die künstlichen Populine verschiedener Darstellung unter sich derartige Differenzen zeigten. Die Bestimmung der Löslichkeit in Wasser gab mir für das Kunstproduct die folgenden Resultate.

1 Theil wasserfreien Populins löst sich

bei 15° in 2420 Th. Wasser,
bei 100° in 42 „ Wasser.

Nach einer älteren Bestimmung von Braconnot löst sich das Populin in etwas mehr als 2000 Th. (in 1900 Th. bei 9° Piria) kalten und in 70 Th. kochenden Wassers. Das Piria'sche Populin fand ich in 40 Th. kochenden Wassers löslich. — Populin löst sich in wenig concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe. Setzt man Kalilauge zu dieser Lösung, so färbt sie sich zunächst rothviolett und entfärbt sich unmittelbar darauf.

Das *Dibenzosalicin*,

$$\left.\begin{array}{l} C^6H^7\left\{\begin{array}{l} O \\ (OH)^2 \\ (O\,.\,C^7H^5O)^2 \\ O \end{array}\right. \\ C^6H^4\left\{\begin{array}{l} \\ CH^2\,.\,OH \end{array}\right. \end{array}\right. = C^{27}H^{26}O^9,$$

wird nach dem oben Mitgetheilten entweder durch Wasser vom Populin oder durch Aether vom Tetrabenzosalicin getrennt. Ein kleiner Theil dieser letzteren Substanzen entgeht hierbei leicht der Einwirkung des Lösungsmittels, und die bei den Analysen verschiedener Präparate erhaltenen Zahlen zeigen mehr oder weniger grofse Abweichungen.

	gefunden				berechnet
Kohlenstoff	64,4	65,6	66,6	66,7	65,6
Wasserstoff	5,6	5,5	5,2	5,0	5,3.

Das bei den Behandlungen mit Wasser oder Aether zurückbleibende rohe Dibenzosalicin ist eine braune amorphe Masse. Die färbende Substanz ist in Alkohol nur sehr wenig löslich; man kocht daher mit einer gröfseren Menge Weingeist aus und giefst die nahezu erkaltete Lösung in kaltes Wasser, welches mit sehr wenig Salzsäure angesäuert ist. Nimmt man diese Operation ein zweites Mal vor, so kann man das Dibenzosalicin als völlig weifse, kaum krystallinische Flocken erhalten, welche zu einer leichten erdigen Masse austrocknen, die ganz wie Magnesia aussieht. Vom Salicin anfangend bis zum Tetrabenzosalicin nehmen Krystallisationsfähigkeit, Löslichkeit in Wasser und bitterer Geschmack rasch ab. Das Dibenzosalicin ist kaum in Wasser löslich, und der bittere Geschmack, welcher bei dem Populin schon bedeutend abgenommen hat, ist ganz verschwunden. Die rothe Färbung mit concentrirter Schwefelsäure, welche ebenfalls bei dem Populin schon viel weniger intensiv ist, als bei dem Salicin, zeigt sich nur noch schwach. In Aether löst sich das Dibenzosalicin etwas mehr, als das Populin.

Das *Tetrabenzosalicin*, $\left.\begin{matrix} C^6H^7 \left\{\begin{matrix} O \\ (O . C^7H^5O)^4 \\ O \end{matrix}\right. \\ C^6H^4 \left\{\begin{matrix} \\ CH^2 . OH \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.$ $= C^{41}H^{34}O^{11}$, hat die Fähigkeit zu krystallisiren gänzlich eingebüfst. Es stimmt diefs mit den Resultaten von Berthelot's Untersuchungen über verschiedene Zuckerarten, welche bei dem Eintritt von mehreren Benzoylradicalen ebenfalls allmälig die Krystallisationsfähigkeit verlieren. Das rohe Tetrabenzosalicin kann durch Auflösen in Weingeist und Eingiefsen in eine gröfsere Wassermenge als weifse Masse erhalten werden, welche indessen nur aus kleinen Harzkügelchen besteht. Es ist kaum zu bezweifeln, dafs bei der Einwirkung des Chlorbenzoyls und des Benzoëanhydrids auf Salicin auch etwas *Tribenzosalicin* gebildet wird, welches wohl in Aether mehr löslich ist, als das Dibenzosalicin, und daher dem Tetrabenzosalicin beigemengt bleibt. In dieser Weise erklärt sich der Mangel an Kohlenstoff und das Plus an Wasserstoff bei einigen Analysen :

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	69,4	70,5	70,2
Wasserstoff	5,0	5,3	4,9.

Das Tetrabenzosalicin schmilzt schon unterhalb des Siedepunktes des Wassers und erstarrt beim Erkalten zu einer weifsen seideglänzenden amorphen Masse, ähnlich dem gebleichten Schellack. Bei höherer Temperatur färbt es sich sehr leicht graugelb. — Geschmacklos. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether. Die weingeistige Lösung unter Zusatz von Schwefelsäure erhitzt giebt Benzoëäther. Kalte concentrirte Schwefelsäure erzeugt keine rothe Färbung; dieselbe zeigt sich mit warmer Schwefelsäure nach kurzer Zeit, wohl in Folge partieller Zersetzung. Erhitzt man Tetrabenzosalicin mit concentrirter Salzsäure im geschlossenem Rohr, so scheiden sich nach einiger Zeit

Saliretin und braunschwarze Zersetzungsproducte der Glycose ab, und beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einer aus Benzoësäure bestehenden Krystallmasse.

III. Acetosalicin.

Chloracetyl wirkt bereits bei mittlerer Temperatur auf Salicin und bildet Acetylderivate desselben. Bei dem Siedepunkte des Chloracetyls (55°) ist die Reaction vollständig, und unter Entweichung von Salzsäure entsteht:

$$\textit{Tetracetosalicin}, \quad \begin{matrix} C^6H^7 \\ \\ C^6H^4 \end{matrix} \begin{cases} O \\ (O.C^2H^3O)^4 \\ O \\ CH^2.OH \end{cases} = C^{21}H^{26}O^{11}.$$

Auch hier mufs ein gröfserer Ueberschufs an Chloracetyl angewandt werden. Nach Beendigung der Reaction, die man in einem Kochfläschchen mit aufgesetzter Kugelröhre vornimmt, wird überschüssiges Chloracetyl abdestillirt, der Rückstand mit Aether oder mit Eiswasser gewaschen und nach dem Trocknen aus wenig heifsem Alkohol umkrystallisirt. — Bequemer ist die Darstellung mittelst *Essigsäure-Anhydrid*. Man löst allmälig Salicin in kleinen Antheilen in auf 90 bis 100° erwärmtem Anhydrid, so jedoch, dafs schliefslich aufser der entstandenen Essigsäure noch Anhydrid im Ueberschufs vorhanden ist. Man erwärmt noch 5 bis 6 Stunden auf etwa 100°, zersetzt nach dem Erkalten der Lösung mittelst Wasser, wascht die zuerst harzartig sich abscheidende weifse Masse mehrmals mit kaltem Wasser, wobei sie alsbald krystallinisch wird, und krystallisirt nach dem Trocknen aus heifsem Alkohol um.

Farblose glänzende Nadeln, von sehr schwach bitterem Geschmack, kaum löslich in Wasser, wenig in Aether und in kaltem Alkohol, sehr löslich in kochendem Alkohol. Bei

längerem Kochen der weingeistigen Lösung bildet sich etwas Essigäther, reichlicher nach Zusatz von etwas Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt eine blafsrothe Färbung. Bei schwachem Erwärmen mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure entweicht Essigsäure und Salicylaldehyd.

Das Tetracetosalicin hat fast dieselbe Elementarzusammensetzung, wie das Salicin:

	Salicin $C^{13}H^{18}O^{7}$	Tetracetosalicin $C^{21}H^{26}O^{11}$
Kohlenstoff	54,6	55,5
Wasserstoff	6,3	5,7
Sauerstoff	39,1	38,8
	100,0	100,0.

Die Elementaranalyse giebt hier also keinen vollkommen sicheren Aufschlufs über die Zusammensetzung. Es mufste deshalb an eine directe Bestimmung der Anzahl der eingetretenen Acetylradicale gedacht werden, und man wandte sich zu diesem Zwecke an die Zersetzung des Acetosalicins durch stärkere Basen. Die Acetylderivate der Glycoside werden durch caustische Alkalien und alkalische Erden sowie durch Bleioxyd leicht in der Art zersetzt, dafs der ganze Gehalt an Acetyl sich als Acetat abscheidet. Bestimmte man dann die Menge der als Acetat gelösten Base, so hatte man damit auch die Menge des im Glycosid befindlichen Acetyls. Die löslichen Basen (Kalk, Baryt) wären zu diesem Zwecke nicht bequem; auch Bleioxyd konnte wegen Bildung basischer Salze keine Anwendung finden. In allen diesen Fällen hätte man die frei gelöste Base zuerst noch durch einen Kohlensäurestrom abscheiden müssen. Die Magnesia entspricht dem Zweck vollkommen. Wenn ich zuerst erwartet hatte, nur annähernde, aber als Anhaltspunkt genügende Resultate zu erzielen, so mufste ich mich bald überzeugen, dafs diese

Methode einer grofsen Genauigkeit fähig ist. Zur Ausführung der Bestimmung läfst man etwa 1 Grm. Substanz mit einigen Grammen gefällter, gut ausgewaschener und feucht aufzubewahrender Magnesia und 200 bis 250 CC. Wasser 10 bis 12 Stunden lang am Rückflufskühler kochen, dampft auf ein kleines Volum (etwa 25 CC.) ein, filtrirt und bestimmt im Filtrat die Magnesia nach dem gewöhnlichen Verfahren als Pyrophosphat. Bei den ersten Bestimmungen hatte ich sogleich nach dem Kochen filtrirt, eingedampft (zuletzt auf dem Wasserbade), das Magnesiumacetat mittelst Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung verdunstet und den Rückstand zur schliefslichen Ausfällung der Magnesia wiederum in Wasser gelöst. Hierbei liefs der Weingeist jedoch nur sehr geringe Mengen Magnesia ungelöst, und im Ganzen zeigte es sich, dafs dieses viel verwickeltere Verfahren weniger befriedigende Resultate liefert, als das erwähnte einfachere. Die sehr geringe Menge gelöst bleibender Magnesia compensirt nämlich einen Theil der unvermeidlichen Verluste. Nach Fresenius löst sich ein Theil Magnesia in 55000 Theilen Wasser. Als Beispiel führe ich die folgende Bestimmung an:

1,105 Grm. Acetosalicin gaben 0,539 Pyrophosphat, entsprechend $^{111}/_{88}$ = 0,418 Acetyl = 37,8 pC.; $C^{13}H^{14}(C^2H^3O)^4O^7$ verlangt 37,9 pC. Acetyl.

Ich halte es für überflüssig, zuzufügen, dafs nach eigens angestellten Versuchen eine verdünnte siedende Salicinlösung durch Magnesia nicht zersetzt wird, oder wenigstens nicht in der Art zersetzt wird, dafs hierdurch Magnesia in Lösung gebracht wird.

Nachdem ich bezüglich der Acetylderivate des Salicins und Helicins die in der Zeitschrift für Chemie 1869, S. 1 und S. 52 enthaltenen vorläufigen Mittheilungen veröffentlicht hatte, machte man mich auf eine Notiz im Jahresbericht für 1866, S. 676 aufmerksam, wonach Moitessier bereits

im Jahre 1863 in den Verhandlungen der Academie zu Montpellier Beobachtungen über die Einwirkung des Chloracetyls auf Salicin mitgetheilt habe, Beobachtungen, welche indessen von den meinigen in mehreren Punkten abweichen. Nach Moitessier wäre das Product der Einwirkung des Chloracetyls auf Salicin nicht Tetracetosalicin, sondern eine Verbindung desselben mit einem Molecul Chloracetyl. Ich mufs hiergegen bemerken, dafs ich den Acetylgehalt auch direct in dem nicht umkrystallisirten Product der Einwirkung bestimmt, und denselben zu 37 bis 38 pC., entsprechend *vier* Acetylradicalen, gefunden habe. Uebrigens ist dieses Rohproduct vollkommen identisch mit dem Product der Einwirkung des Acetanhydrids. Ich habe dann später noch den Versuch angestellt, mittelst Anhydrid bereitetes Tetracetosalicin einen Tag lang bei 50 bis 60° mit Chloracetyl zu behandeln, mit Aether auszufällen und oberflächlich zu waschen, zwischen Löschpapier zu trocknen und sogleich der Analyse zu unterwerfen. Von diesem unreinen Präparat ergaben 1,023 Grm. 0,520 Pyrophosphat = 39,3 pC. Acetyl. Berechnet 37,9 pC. Wäre die Substanz noch mit einem Molecul Chloracetyl verbunden gewesen, so hätte man 0,641 Grm. Pyrophosphat erhalten müssen. Es scheint mir unzweifelhaft, dafs Moitessier ein noch stark durch Chloracetyl verunreinigtes Präparat analysirt hat.

Monochlorsalicin verhält sich gegen Chloracetyl und Acetanhydrid dem Salicin ganz analog. Die farblose Lösung des Chlorsalicins im Anhydrid wird durch Destillation von einem Ueberschufs an letzterem befreit und dann das mehrfache Volum Alkohol zugesetzt. Die Flüssigkeit mit dem entstandenen Niederschlag erhitzt man zum Kochen und setzt noch Alkohol zu, bis sich alles gelöst hat. Beim Erkalten erhält man farblose Prismen von

Tetracetochlorsalicin, $\left.\begin{matrix} C^6H^7\left\{\begin{matrix} O \\ (O.C^2H^3O)^4 \\ O \end{matrix}\right. \\ C^6H^3Cl\left\{\begin{matrix} \\ CH^2.OH \end{matrix}\right. \end{matrix}\right. = C^{21}H^{25}ClO^{11}.$

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	51,6	51,6
Wasserstoff	5,2	5,1
Chlor	7,3	7,3.

Die Stelle des Chloratoms ist dadurch bestimmt, dafs das Chlorsalicin bei der Zersetzung Chlorsaligenin liefert, welches in Chlorsalicylaldehyd überzugehen vermag. Das Tetracetochlorsalicin ist geschmack- und geruchlos, nicht löslich in Wasser, sehr wenig in kaltem Alkohol und selbst in heifsem bedeutend weniger als die nicht gechlorte Verbindung. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt eine strohgelbe Färbung, welche erst auf Zusatz einiger Tropfen Wasser in ein blasses Roth übergeht und sich durch mehr Wasser entfärbt. Auch **Moitessier** hat sich mit der Einwirkung des Chloracetyls auf Chlorsalicin beschäftigt, und nach ihm wäre die Verbindung nach der Formel $C^{13}H^{16}Cl(C^2H^3O)O^7$ zusammengesetzt. Gegen diese Formel spricht bereits die Chlorbestimmung.

Ich erwähne hier zugleich eines anderen Versuchs, welcher ebenfalls schon von **Moitessier** angestellt worden war, nämlich die Einwirkung von Jodäthyl auf Bleisalicin. Dem weifsen Niederschlag, welcher durch basisches Bleiacetat in einer schwach ammoniakalischen Salicinlösung erzeugt wird, mufs, den oben beschriebenen Verbindungen entsprechend, die Formel

$$\left.\begin{matrix} C^6H^7\left\{\begin{matrix} O \\ O^2Pb \\ O^2Pb \\ O \end{matrix}\right. \\ C^6H^4\left\{\begin{matrix} \\ CH^2.OH \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.$$

beigelegt werden. Jodäthyl zersetzt das Bleisalicin bei 100° mit Leichtigkeit; es scheidet sich Jodblei ab, und wenn man nur wenig Jodäthyl anwendet, so entsteht der bereits von Moitessier beobachtete harzige Körper. Bei überschüssigem Jodäthyl erhielt ich eine gelbe Flüssigkeit; es wurde filtrirt und das Jodblei noch mit Jodäthyl ausgewaschen. Destillirt man das Jodäthyl im Wasserbade ab, so bleibt eine syrupöse, mit Jodblei gemengte Masse, welche man mit absolutem Alkohol behandelt. Dieser läfst den gröfsten Theil des Jodblei's ungelöst und liefert dann bei 50 bis 60° verdunstet eine klare gelbe terpentinartige Flüssigkeit, deren Analyse mir übrigens bei drei verschiedenen Darstellungen im Kleinen keine übereinstimmenden Resultate lieferte. Wahrscheinlich ist sie *Teträthylsalicin*. Es ist unlöslich in Wasser, von schwach ätherischem Geruch, liefert beim Erwärmen mit verdünnten Säuren Saliretin, und giebt beim Erhitzen mit Chromsäuremischung Salicylaldehyd. Es löst sich in mäfsig starker Essigsäure; setzt man zu dieser Lösung einen Tropfen Schwefelsäure und erwärmt, so entwickelt sich Essigäther. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt keine rothe Färbung mehr. Erhitzt man Bleisalicin mit Jodäthyl und Alkohol auf 100°, so wird gleichfalls Jodblei abgeschieden, aber es entsteht Aethyläther unter Rückbildung des Salicins. Nur ein geringer Theil verwandelt sich in Aethylsalicin:

$$C^{18}H^{14}Pb^{2}O^{7} + 4EtJ + 4EtHO = C^{18}H^{18}O^{7} + 2PbJ^{2} + 4Et^{2}O.$$

IV. Darstellung des Helicins, des Helicoïdins und der Nitrosalicylsäure.

Unterwirft man, nach Piria (1846), das Salicin der Einwirkung concentrirterer Salpetersäure, so entsteht in der Kälte *Nitrosalicylsäure* und in der Wärme *Pikrinsäure* und *Oxalsäure*. Eine Säure von 20° B. bildet *Helicin*, $C^{13}H^{16}O^{7}$,

während eine solche von 12° B. Helicoïdin, $C^{16}H^{44}O^{14}$, erzeugt. Als Major später (1854) Salicin in verschlossenem Gefäfs mit Salpetersäure von 20° B. behandelte, erhielt er nur sehr wenig Helicin, während der gröfste Theil des Salicins sich in Nitrosalicylsäure umwandelte. Zur Erklärung dieses Resultats von Major machte dann Piria (1855) nochmals darauf aufmerksam, dafs es bei der Darstellung der verschiedenen oben genannten Salicinderivate weniger auf die Concentration der Säure ankomme, als vielmehr auf den Umstand, ob dieselbe Hyponitrid (Untersalpetersäure) enthalte oder nicht. Säure von 20° B. gebe ebenfalls Nitrosalicylsäure (Anilotinsäure), sobald Hyponitrid zugegen sei, z. B. in verschlossenen Gefäfsen, wo das sich bildende Stickoxyd nicht entweichen kann, während eine gleich concentrirte, aber von Hyponitrid freie Säure (in offenem Gefäfse, wo die gasförmigen Producte entweichen können) reichlich Helicin erzeuge. Die vorliegenden Angaben Piria's sind bis zu einem gewissen Punkte richtig, ich sage, bis zu einem gewissen Punkte; denn nach meinen Erfahrungen wirkt Salpetersäure von 20° B., welche von Stickoxyd und Hyponitrid wirklich frei ist, selbst nach mehreren Tagen kaum auf Salicin ein. Gegenwart einer geringen Menge Hyponitrid ist hiernach eine wesentliche Bedingung auch für die Bildung des Helicins und des Helicoïdins. Wir haben hier Beispiele für die durch minimale Mengen zu bewirkende Umwandlung gröfserer Massen, ähnlich wie wir solches bei den Gährungserscheinungen, der Aetherbildung und anderen derartigen Phänomenen beobachten. Einige dieser gewifs auffallenden Erscheinungen sollen im Folgenden specieller beschrieben werden. Zu jedem dieser Versuche dienten 10 bis 15 Grm. Salicin mit der etwa achtfachen Menge verdünnter Säure.

Bei den ersten Operationen, als ich die kleineren Handgriffe noch nicht gehörig kennen gelernt hatte, erhielt ich

ziemlich wenig Helicin, dagegen viel Nitrosalicylsäure. Um mir eine von Stickoxyd völlig freie Salpetersäure zu verschaffen, versetzte ich letztere dann mit 1 per mille Harnstoff, in der Meinung, dafs letzterer keinen weiteren Einflufs auf den Verlauf der Operation haben werde. Zu meinem Erstaunen fand ich indessen, dafs diese Säure selbst nach drei Tagen das Salicin nicht umgewandelt hatte. Eine geringe Menge hatte sich aufgelöst, der Rest war schwach gelblich gefärbt, zeigte sich aber nach dem Auswaschen und Trocknen als unverändertes Salicin. Ich bereitete mir dann Säuren mit $^1/_2$ und $^1/_4$ p. m. Harnstoff, und die Umwandlung erfolgte eben so wenig, als beim ersten Versuch. Das von diesen Versuchen herrührende Salicin war besonders aufbewahrt worden, und einige Wochen später, als ich den Mechanismus der Operation genauer studirt hatte, gelang es ohne Schwierigkeit, dieses Salicin durch eine Säure umzuwandeln, welche eine sehr geringe Menge Hyponitrid enthielt. Es wurde dann noch der weitere Versuch gemacht, dafs von derselben, eine Spur Hyponitrid enthaltenden Säure ein Theil mit $^1/_4$ p. m. Harnstoff versetzt und dann unter gleichen Verhältnissen mit Salicin in Berührung gebracht wurde. In den mit Harnstoff versetzten Portionen erfolgte keine Umwandlung, während bei den anderen Portionen die Bildung des Helicins regelmäfsig erfolgte. Bei diesen letzteren Versuchen befanden sich die Vergleichsportionen an den zwei entgegengesetzten Enden eines drei Meter langen Arbeitstisches. Bei einem folgenden Versuche waren die beiden Gefäfse unmittelbar neben einander gestellt worden, und in diesem Falle begann nach einigen Stunden auch die Umwandlung in der mit Harnstoff versetzten Portion und ging regelmäfsig von statten, wenngleich die vollständige Umwandlung hier einige Stunden mehr erforderte. Die mit Harnstoff versetzte Portion hatte in diesem Falle von dem bei der Umwandlung der daneben

stehenden Portion sich entwickelnden Stickoxyd so viel aufgenommen, dafs nicht allein der Harnstoff zerstört, sondern auch die Helicinbildung eingeleitet wurde. Es konnte übrigens durch Zusatz von 1/2 CC. rother rauchender Salpetersäure der gleiche Erfolg erzielt werden. Der in seiner äufseren Form so auffallende Versuch, dafs eine Mischung, in welcher sich nach mehreren Stunden keine Spur von Reaction zeigte, alsbald eine solche erkennen liefs, wenn man das Gefäfs in die Nähe einer in vollständiger Umwandlung sich befindlichen Portion brachte, wurde mehrmals vorgezeigt.

Auch Salpetersäure, welche durch Kochen von gasförmigen Producten befreit worden, diente nicht mehr zur Helicinbildung, wenn man den Teller, worin sich die Mischung befand, unter eine geräumige Glocke stellte. Liefs man die Mischungen offen stehen, so trat in einzelnen Fällen Umwandlung ein, wohl deshalb, weil in die Säure gefallener Staub zur Bildung von Hyponitrid Veranlassung gab. Es führte diefs zum folgenden Versuch : Mit gekochter Säure, die sich als zur Umwandlung untauglich bewiesen hatte, wurden zwei gleiche Mischungen bereitet, in welchen nach vier Stunden keine Reaction zu bemerken war. Ich brachte nun in die eine Portion eine geringe Menge Kupferfeile (2 bis 3 Milligrm.); nach zwei Stunden war Reaction bemerkbar und verlief normal. Die zweite Portion, welche man in die Nähe der in Umwandlung begriffenen ersten brachte, liefs nach einiger Zeit ebenfalls anfangende Umwandlung bemerken.

Auch geringe Mengen Anilin machen die Säure unwirksam. Eine Säure von 12° B. war im Vorrath bereitet worden und hatte bereits verschiedene Male zur Darstellung von Helicoïdin gedient. Der Rest war in einem Becherglas, mit einer Glasplatte lose bedeckt, zu einer Zeit im Laboratorium stehen geblieben, als mehrere der unten zu beschrei-

benden Anilide dargestellt wurden und der Arbeitsraum manchmal reichlich Anilindampf enthielt. Der Rand des Gefäfses und die Glasplatte zeigten die bekannte blaugrüne Färbung und die Säure wirkte nicht mehr auf Salicin ein. Setzte man indessen der zur Umwandlung angesetzten Mischung ½ CC. rother Salpetersäure zu, so ging die Reaction normal von Statten; nur nahm auch hier die vollständige Umwandlung etwas mehr Zeit in Anspruch.

Es geht also aus dem Vorhergehenden zur Genüge hervor, dafs nicht die Salpetersäure, sondern das Stickoxyd und das Hyponitrid (vielleicht auch die salpetrige Säure) das Salicin zu Helicin und Helicoïdin umwandeln, dafs in allen Fällen, wo in der Salpetersäure diese Oxyde fehlen, oder dieselben sich nicht bilden können, die Reaction nicht eintritt. Die Wirkung des Stickoxyds und des Hyponitrids ist wohl in der Art aufzufassen, dafs das Hyponitrid einen Theil des Wasserstoffs des Salicins oxydirt und sich in Stickoxyd umwandelt, welches letztere sich mit Salpetersäure umsetzt, um neues Hyponitrid zu erzeugen.

I. $C^{13}H^{18}O^{7} + NO^{2} = C^{13}H^{16}O^{7} + H^{2}O + NO.$

II. $NO + 2NHO^{3} = H^{2}O + 3NO^{2}.$

Nach diesen Gleichungen müfste, in dem Mafse als die Umwandlung fortschreitet, sich absolut und relativ mehr Stickoxyd erzeugen, und diefs ist auch mit den Thatsachen ganz im Einklang. Eine Mischung in den oben angegebenen Mengenverhältnissen scheint sich in den ersten 1½ Stunden kaum zu verändern; allmälig bemerkt man dann an den dünneren Randschichten einen Anfang von Auflösung, nach etwa ½ Stunde erkennt man deutlich Geruch nach Stickoxyd, derselbe nimmt immer zu und die Auflösung schreitet rasch vorwärts. Nach einer Stunde ist alles aufgelöst, kurz darauf scheiden sich die ersten Krystalle von Helicin an der Oberfläche ab und nach etwa zwei Stunden ist die Ausscheidung

vollendet und das Ganze bildet einen weifsen Krystallbrei. Nach fünf Stunden ist die Helicinbildung vollendet, für das Helicoïdin sind bei gleichen Mengen 7 bis 8 Stunden erforderlich; es weicht diefs wesentlich von Piria's Angabe ab, wonach jegliche Operation 24 Stunden erfordert. — Die Umwandlung müfste noch viel schneller vor sich gehen, wenn alles Stickoxyd zur Wirksamkeit gelangte; wie aber bereits bemerkt, entweicht ein grofser Theil in die Luft.

Für die zu erzielende Ausbeute ist die Form des Gefäfses und die für jede Operation anzuwendende Menge nicht ohne Wichtigkeit. Bei Anwendung von Flaschen oder Bechergläsern erhält man eine verhältnifsmäfsig kleine Ausbeute an Helicin, weil das sich ansammelnde Hyponitrid einen grofsen Theil des Salicins in Nitrosalicylsäure umwandelt. Am Besten nimmt man Teller oder Untertassen, welche man nur 1 bis $1\frac{1}{2}$ Cm. hoch anfüllt. — Bezüglich der anzuwendenden Mengen ist zu beachten, dafs die zuerst umgewandelten Antheile bis zur völligen Umwandlung des Restes der Wirkung der Säure ausgesetzt bleiben. Bei gröfseren Mengen werden also die zuerst umgewandelten Antheile eine verhältnifsmäfsig längere Zeit der Einwirkung der Säure unterliegen, es wird relativ weniger Helicin oder Helicoïdin und mehr Nitrosalicylsäure gebildet werden. Diefs zeigen z. B. die folgenden, unter gleichen Verhältnissen angestellten Versuche:

Temperatur 25 bis 30° C. — Säure von 12° B., mit wenig Stickoxyd versetzt. — Höhe der Flüssigkeitsschichte 1 Centimeter.

Salicin	Säure	Umwandlungszeit	Helicoïdin
10 Grm.	80 Grm.	4 bis 5 Stunden	84 pC.
15 Grm.	120 Grm.	6 bis 7 „	75 „
20 Grm.	160 Grm.	7 bis 8 „	60 bis 65 pC.

Da sich in jeder Haushaltung leicht 20 bis 30 Untertassen vorfinden, so benutzt man am Besten diese, beschickt jede mit 10 Grm. Salicin und sammelt nach 4 bis 5 Stunden

das Helicin auf einem mittelgrofsen Trichter mittelst der Bunsen'schen Filtrirpumpe. Wascht man dann etwa drei Mal mit reinem Wasser (welches man besonders auffängt) und trocknet zuerst zwischen Löschpapier, dann unter der Luftpumpe, so ist das Ausziehen mit Aether unnöthig, da nach so kurzer Zeit noch keine Nitrosalicylsäure auskrystallisirt ist. Eine ziemliche Menge dieser Säure setzt sich dagegen aus der abfiltrirten Säure im Verlaufe der nächsten 4 bis 6 Wochen ab.

Was den Modus der Bildung der Nitrosalicylsäure betrifft, so zersetzt die Salpetersäure zunächst das Helicin in Zucker und Salicylaldehyd, welch' letzterer zum Theil durch Destillation der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit abgeschieden werden kann. Das Salicylaldehyd unterliegt viel leichter der nitrirenden Wirkung, als der oxydirenden, und verwandelt sich zunächst in Nitrosalicylhydrür, welches schliefslich zur entsprechenden Säure oxydirt wird. — Dampft man die abfiltrirte Salpetersäure bei gelinder Wärme ab, nachdem man noch das 2- bis 3 fache Volum Wasser zugefügt hat, so dafs während des Eindampfens ein grofser Theil der Salpetersäure mit den Wasserdämpfen weggeht, so scheidet sich bei einer gewissen Concentration ein schweres gelbes Oel ab, das beim Erkalten zu einer kaum krystallinischen Masse erstarrt und aus mit Nitrosalicylsäure gemengtem unreinem Nitrosalicylhydrür besteht. — Versetzt man die Salpetersäure, sobald sie anfängt Nitrosalicylsäure auszuscheiden, mit überschüssigem Natriumcarbonat und übersättigt dann mit schwefliger Säure, so setzt sich nach einigen Wochen eine gelbe Krystallisation der Verbindung von Natriumbisulfit mit Nitrosalicylhydrür ab. Salicylsäure konnte ich in keinem Falle abscheiden. Es ist noch zu bemerken, dafs das Salicylaldehyd sich auch viel leichter nitrirt als die Salicylsäure; nichtsdestoweniger könnte doch eine kleine

Menge von Nitrosalicylsäure durch Nitrirung vorher gebildeter Salicylsäure entstehen, und es könnte diefs wohl auch mit einem anderen Umstande in Zusammenhang gebracht werden, demjenigen nämlich, dafs bei der Behandlung von Salicin mit Salpetersäure sich zwei verschiedene Krystallisationen ausscheiden, welche beide die Zusammensetzung der Nitrosalicylsäure besitzen.

Es ist bekanntlich schon von Piria (1846) angegeben und später (1855) von ihm bestätigt worden, dafs das Salicin zwei isomere Nitrosäuren entstehen läfst, deren eine, sich hauptsächlich bildende, er als *Anilotinsäure*, die andere als *Nitrosalicylsäure* bezeichnet. Bezüglich der Anilotinsäure ist durch die Untersuchungen von Major, Strecker und Werther nachgewiesen worden, dafs sie mit der aus Salicylsäure und aus Indigo entstehenden Nitrosäure identisch ist. Ob aber die von Piria als Nitrosalicylsäure bezeichnete Verbindung identisch sei mit derjenigen, welcher man diesen Namen jetzt gewöhnlich beilegt, ist bis jetzt nicht näher untersucht worden. Ich kann nach mehrfachen eigenen Beobachtungen bestätigen, dafs der ersten Krystallisation in langen weifsen seideglänzenden Nadeln sich bei gleicher Concentration der Flüssigkeit und nahezu gleicher Temperatur eine zweite Krystallisation in kurzen gelblichen Säulen beigesellt, welche der Menge nach viel weniger beträgt, als erstere, aber wie diese die rothe Färbung mit Eisenchlorid giebt. Die gelbliche Färbung der zweiten Krystallisation beruht vielleicht auf der Bildung einer geringen Menge Pikrinsäure, und es wäre nicht unmöglich, dafs eine spurweise derartige Verunreinigung auch die Verschiedenheit in der Form bedingt. Jedenfalls verdient dieser Gegenstand vom Standpunkte der neueren Ansichten über Isomerie aromatischer Verbindungen, welche Ansichten ja mindestens drei isomere

Nitrosalicylsäuren voraussehen lassen, einer eingehenderen Untersuchung unterworfen zu werden.

V. Acetyl- und Benzoyl-Helicin.

Chloracetyl und Acetanhydrid wirken schon bei mittlerer Temperatur auf Helicin und lösen es bei geringer Erwärmung leicht zu einer gelben Flüssigkeit auf. Bei Anwendung des Anhydrids erwärmt man etwa 10 Stunden auf 60 bis 70°, bei derjenigen des Chlorids läfst man die Einwirkung andauern, bis bei 50 bis 60° sich kein Chlorwasserstoff mehr entwickelt. Man versetzt mit Aether, welcher im Verlauf von 12 Stunden etwa nicht verändertes Helicin abscheidet, eliminirt dann den Aether sowie den gröfsten Theil des im Ueberschufs anzuwendenden Chlorids oder Anhydrids durch Destillation und versetzt dann mit Wasser. Es scheidet sich gewöhnlich eine harzige Masse aus, welche, mit Wasser gewaschen, sich sehr bald in eine Krystallmasse verwandelt. Man löst dieselbe in wenig heifsem Alkohol, entfärbt durch Thierkohle, und erhält beim Erkalten lange seideglänzende Prismen oder Nadeln des Endproducts der Einwirkung, nämlich :

$$\textit{Tetracetohelicin},\quad \begin{matrix} C^6H^7\left\{\begin{matrix} O \\ (O.C^2H^3O)^4 \\ O \end{matrix}\right. \\ C^6H^4\left\{\begin{matrix} \\ CHO \end{matrix}\right. \end{matrix} = C^{21}H^{24}O^{11}.$$

Die Elementaranalysen verschiedener Präparate gaben mit dieser Formel gut übereinstimmende Resultate; dieselben sind indessen, wie bereits oben beim Acetosalicin bemerkt worden, für die Zusammensetzung nicht beweisend, da das Helicin und seine verschiedenen Acetylderivate in ihrer Elementarzusammensetzung nur unbedeutende Abweichungen zeigen. Man nahm daher auch hier die directe Bestimmung des Acetyls mittelst Magnesia vor und erhielt recht befriedigende Resultate. Aus den bei verschiedenen Bestimmungen

erhaltenen Mengen von Magnesiumpyrophosphat berechnet sich ein Acetylgehalt von 37,3 bis 38,2 pC., während für den Eintritt von *vier* Acetylradicalen 38 pC. erhalten werden müfste *).

Das Tetracetohelicin löst sich nicht in Wasser, wenig in Aether und in kaltem Alkohol, sehr reichlich in heifsem. Läfst man die alkoholische Lösung einige Zeit kochen, so entsteht etwas Essigäther. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erfolgt Zersetzung in Essigsäure, Glycose und Salicylaldehyd. Metallsalze bewirken selbst in der mit wenig Ammoniak versetzten alkoholischen Lösung keine Fällung.

Chlorbenzoyl greift das Helicin viel leichter an als das Salicin, und es ist auch bei höherer Temperatur keine Zersetzung unter Wasserabscheidung zu befürchten. Ein Ueberschufs des Chlorids ist auch hier anzuwenden, und je nachdem man dasselbe bei etwa 60° oder bei etwa 160° auf Helicin wirken läfst, erhält man entweder *Mono-* oder *Tetrabenzohelicin.*

Das Monobenzohelicin ist bereits von Piria durch Oxydation des Populins mittelst verdünnter Salpetersäure erhalten worden. Um es künstlich aus Helicin zu bereiten, erwärmt man letzteres mit Chlorbenzoyl einige Tage auf etwa 60°. Das Rohr, worin sich das Gemenge befindet, wird durch eine lange ausgezogene Röhre verschlossen, so dafs der sich bildende Chlorwasserstoff sich nicht in der Masse selbst anhäuft. Nach einigen Tagen versetzt man mit Aether. Das Gemenge von Chlorbenzoyl und Aether enthält höher benzoylirte Helicinderivate gelöst, während das abgeschiedene fast weifse Krystallpulver noch unverändertes Helicin enthält.

---

*) Die vorläufige Mittheilung, dafs Helicin sich mit Acetanhydrid direct verbinde (Zeitschrift für Chemie 1869, 3), ist nach dem Obigen zu berichtigen.

Durch wenig warmen Wassers, worin sich das Benzohelicin nur in geringer Menge löst, gelingt die Trennung leicht. Man reinigt durch Umkrystallisiren aus viel siedendem Wasser. Das so erhaltene Präparat entspricht in seiner Zusammensetzung dem

$$\textit{Benzohelicin,}\quad \left.\begin{array}{l} C^6H^7\left\{\begin{array}{l} O \\ (OH)^3 \\ O.C^7H^5O \end{array}\right. \\ C^6H^4\left\{\begin{array}{l} O \\ CHO \end{array}\right. \end{array}\right. = C^{20}H^{20}O^8.$$

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	62,0	62,1
Wasserstoff	5,2	5,2.

In seinen Zersetzungen zeigt es ganz dieselben Reactionen, welche Piria dem aus Populin dargestellten Benzohelicin zuschreibt. Bezüglich der Löslichkeit in heifsem Wasser scheint indessen eine kleine Differenz zu bestehen. Piria's Benzohelicin löste sich in kochendem Wasser so reichlich, dafs die Lösung unter Umständen beim Erkalten zur Gallerte erstarrte, während mein Präparat sich auch in siedendem Wasser nur wenig löst. Etwas mehr löst es sich in Alkohol, in Aether ist es fast unlöslich *).

Das Benzohelicin kann durch Addition von Wasserstoff in *Populin* übergeführt werden, und es war diefs die erste Methode, nach welcher ich das Populin künstlich darstellte. Man löst zu diesem Zwecke Benzohelicin in einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat, worin es sich mehr löst als in reinem Wasser. Die Lösung wird in schmale Cylinder ge-

---

*) Es mufs übrigens bemerkt werden, dafs auch für das *Helicin* eine ähnliche Differenz obwaltet. Piria fand es in kochendem Wasser sehr leicht löslich, während meine Präparate sich darin nur wenig lösten. Auch bezüglich der Nitrosalicylsäure stimmten spätere Bestimmungen der Löslichkeit nicht mit den Angaben von Piria überein. Es ist mir nicht bekannt geworden, nach welcher Methode Piria die Löslichkeit in kochendem Wasser bestimmte.

gossen, welche man dann mit einprocentigem Natriumamalgam bis über das Niveau der Flüssigkeit anfüllt. Zur Vermeidung jeglicher Erwärmung werden die Cylinder in ein gröfseres Gefäfs mit kaltem Wasser gesetzt. Es findet kaum Wasserstoffentwickelung statt. Nach etwa zwei Tagen erhält man eine gelbe Lösung, welche man unter Vermeidung von Erwärmung genau mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und bei gelinder Wärme zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wird mit heifsem absolutem Alkohol ausgezogen und das Extract bis zur Krystallisation eingedampft. Aus der so erhaltenen gelben Krystallmasse konnte kein ganz reines Populin abgeschieden werden, weil sie noch andere Substanzen enthielt, welche die Reinigung erschwerten, nämlich secundäre Producte der Einwirkung der caustischen Alkalien auf die Salicinglycoside. Bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure zeigte die Entwickelung einer geringen Menge von Salicylaldehyd auch die Gegenwart einer geringen Menge noch unzersetzten Benzohelicins an. Die Analyse liefert keinen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Reinheit, da Benzohelicin und Populin im getrockneten Zustande fast dieselbe Zusammensetzung zeigen. Dafs Wasserstoffaddition stattgefunden hatte, beweisen übrigens die Reactionen mit concentrirter und verdünnter Schwefelsäure in ganz unzweifelhafter Weise. Das Product der Reaction löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, während Benzohelicin sich darin mit gelber Farbe löst. Beim Erwärmen mit etwas verdünnter Schwefelsäure erhält man reichliche Mengen von Saliretin, während Benzohelicin auch nicht eine Spur desselben entstehen läfst.

Gelegentlich der eben erwähnten Umwandlung des Benzohelicins in Populin möge noch der Ueberführung des

Helicins in Salicin gedacht sein, welche Lisenko (1864) mittelst Natriumamalgam ausführte und welche mir auch mittelst Zink und Schwefelsäure gelungen ist. Es kann diese Ueberführung im Kleinen in einer Weise ausgeführt werden, welche sich vortrefflich dazu eignet, die Addition von Wasserstoff in einem Vorlesungsversuch zu demonstriren. Helicin löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit chromgelber Farbe. Bereitet man eine geringe Menge einer solchen Lösung auf einer Zinkplatte und nähert der Lösung von der Seite her einen Wassertropfen, so dafs sie sich gerade berühren und sich Wasserstoff entwickelt, so sieht man alsbald von der Berührungsstelle aus die Lösung sich intensiv roth färben. Es ist diefs die Farbe des in der Schwefelsäure gelösten Salicins. — Bei der Wasserstoffaddition in saurer Lösung mufs ebenfalls Erwärmung vermieden werden, da sonst das Helicin in Zucker und Salicylaldehyd zersetzt wird.

Um das Endproduct der Einwirkung des Chlorbenzoyls auf Helicin zu erhalten, behandelt man dieses letztere mit überschüssigem Chlorid bei allmälig auf 150 bis 160° ansteigender Temperatur. Das Gemenge entwickelt bei öfterem Umschütteln sehr viel Chlorwasserstoff und bräunt sich. Man kann schliefslich einen grofsen Theil des Chlorbenzoyls durch Destillation im stark luftverdünnten Raum wiedergewinnen. Man versetzt sodann mit viel Wasser, entfernt Helicin und Benzoësäure durch Auskochen mit Wasser, löst in warmem Alkohol, entfärbt mit Thierkohle und giefst in eine gröfsere Menge Wasser. Letztere Reinigung wird nöthigenfalls wiederholt. Die sich ausscheidenden grofsen weifsen Flocken sind :

$$\textit{Tetrabenzohelicin},\quad \begin{matrix} C^6H^7\left\{\begin{matrix} O \\ (O.C^7H^5O)^4 \\ O \end{matrix}\right. \\ C^6H^4\left\{\begin{matrix} \\ CHO \end{matrix}\right. \end{matrix} = C^{41}H^{32}O^{11}.$$

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	69,6 bis 70,1	70,3
Wasserstoff	4,5 bis 4,7	4,6.

Man sieht, dafs auch hier weniger benzoylirte Helicinderivate beigemengt waren.

Das Tetrabenzohelicin ist nicht krystallisirt zu erhalten; es schmilzt leicht zu einem etwas gelblichen Harz, wobei es allmälig erweicht. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol. Kocht man die alkoholische Lösung mit Schwefelsäure, so tritt das Benzoyl in Form von Benzoëäther aus. Erhitzt man mit wenig Salzsäure im geschlossenen Rohr, so erstarrt beim Erkalten das Ganze zu Nadeln von Benzoësäure, gemengt mit braunen Zersetzungsproducten der Glycose. Beim Kochen mit verdünnten Säuren geht mit den Dämpfen Salicylhydrür über.

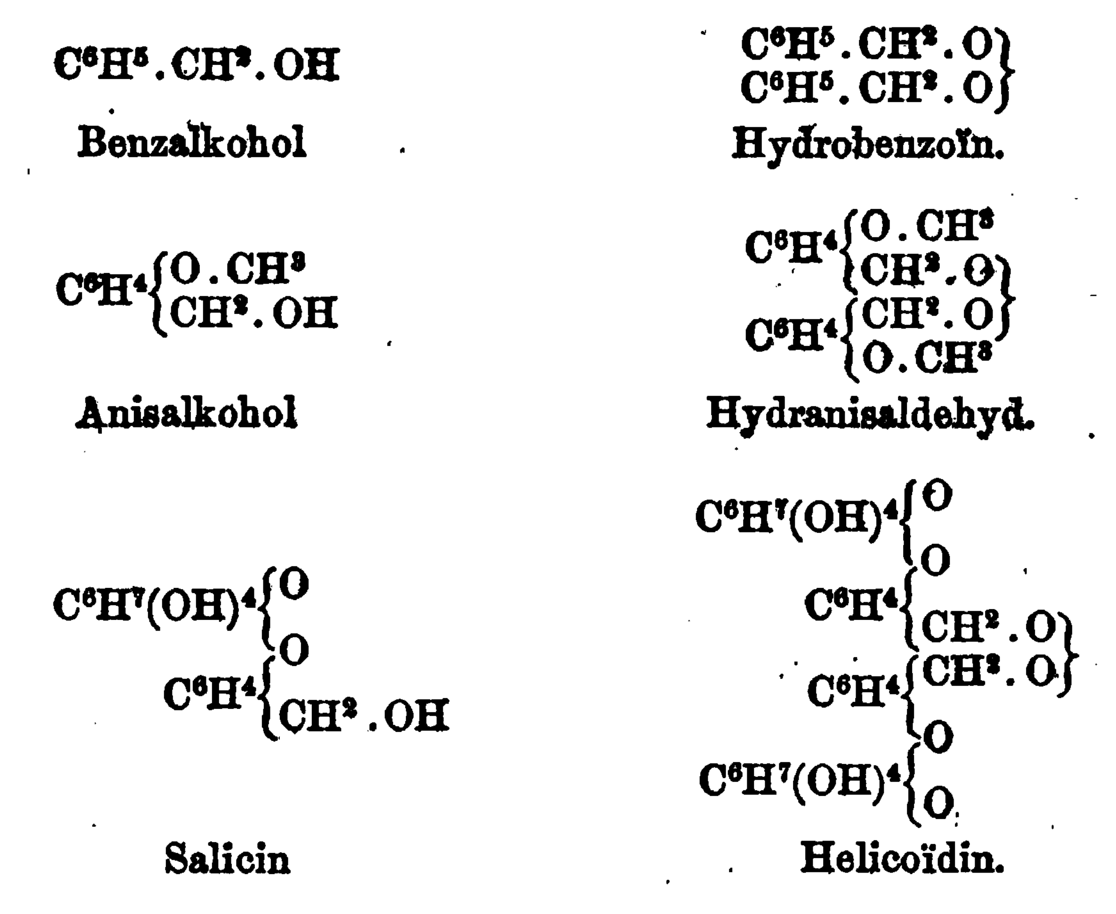
Man kann endlich zwei verschiedene Säureradicale in das Helicin einführen. Es gelingt diefs leicht durch Behandlung des Benzohelicins mit Chloracetyl oder Acetanhydrid. Die Verbindung scheidet sich durch Wasserzusatz als harzige Masse ab, welche bei weiterem Waschen weifs und fest wird. Aus heifsem Alkohol scheidet sich die Verbindung als weifses Pulver ab. Es ist diefs dieselbe Verbindung, welche ich früher, als ich die Einwirkung des Acetanhydrids noch nicht gehörig studirt hatte, für eine Verbindung von Helicin mit Acetanhydrid hielt (vgl. Zeitschrift für Chemie 1869, 51).

VI. *Acetohelicoïdin.*

Piria erhielt das Helicoïdin durch Oxydation des Salicins mit Salpetersäure von 12⁰ B. Zu seiner Bildung treten zwei Molecule Salicin unter Verlust eines Moleculs Wasserstoff zusammen :

$$2\,C^{13}H^{18}O^{7}-H^{2}=C^{26}H^{34}O^{14}.$$

Auch in seinen Reactionen ist das Helicoïdin als Zwischenglied zwischen Salicin und Helicin characterisirt. Nehmen wir für das Salicin die in dieser Abhandlung benutzte Formel an, so kann die Beziehung zwischen Helicoïdin und Salicin in ähnlicher Weise dargestellt werden, wie die Beziehung der aus Benzaldehyd (Zinin) und Anisaldehyd (Saytzeff und Samosazky) durch Wasserstoffaddition erhaltenen Producte zum Benzalkohol und Anisalkohol.



Nach dieser Auffassungsweise müfste also das Helicoïdin noch *acht* Wasserstoffatome im Glycoseantheil enthalten, welche fähig sind, durch Säureradicale ersetzt zu werden. Zu diesem Zwecke habe ich das Helicoïdin der Einwirkung des Acetanhydrids unterworfen, und das Experiment lehrte, dafs in der That noch acht substituirbare Wasserstoffatome vorhanden sind.

Helicoïdin löst sich leicht und in ziemlicher Menge in auf 100° erwärmtem Acetanhydrid, und nach einigen Stunden setzt die Lösung beim Erkalten nichts mehr ab. Durch Zusatz von Aether kann indessen eine geringe Menge nicht umgewandelten Helicoïdins abgeschieden werden. Man dampft die ätherische Lösung ein, wascht den Rückstand zur Ent-

fernung von Essigsäure einige Male mit Wasser, löst in warmem Alkohol und entfärbt durch Thierkohle. Sowohl die weingeistige als auch die ätherische Lösung geben selbst bei langsamem Eindunsten keine Krystalle, sondern nur eine amorphe weifse Masse, welche sich erst allmälig in drusenförmige Krystallaggregate verwandelt. Dieselben sind :

Acetohelicoïdin, $C^{26}H^{26}(C^2H^3O)^8O^{14} = C^{42}H^{50}O^{22}$.

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	55,7	55,6
Wasserstoff	5,7	5,6.

Bei der Zersetzung mittelst Magnesia wurde eine Menge von Pyrophosphat erhalten, entsprechend 37,9 pC. oder 8 Atomen Acetyl. Das Acetohelicoïdin ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Alkohol und in Aether. Es schmilzt bei 80°. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe; setzt man derselben einige Tropfen Wasser zu, so geht die Farbe in eine blafsrothe über, zugleich entwickelt sich Essigsäure und Salicylaldehyd. Die weingeistige Lösung wird durch Kochen mit Schwefelsäure sehr leicht zersetzt; es bilden sich Essigäther, Salicylaldehyd, Saliretin und Glycose.

VII. Anilide und Toluide der Salicylglycoside.

In zwei in diesen Annalen veröffentlichten Abhandlungen (Suppl.-Bd. III, 343 und CXL, 93) habe ich ausführlicher dargelegt, dafs Aldehyde sich mit organischen Basen im Allgemeinen in der Art umsetzen, dafs der typische Wasserstoff der Base mit dem Sauerstoff des Aldehyds als Wasser austritt, während das Residuum der Base sich an die Stelle des Sauerstoffs substituirt. Primäre Monamine NH^2R setzen sich hiernach mit Aldehyden X.CHO nach der Gleichung um

$$X.CHO + NH^2R = H^2O + X.CH.NR.$$

Betrachtet man die Glycose als das erste Aldehyd des Mannits, wie diefs in dieser Abhandlung angenommen wurde,

so müfste eine derartige Umsetzung auch hier möglich sein. Es ist bekannt, dafs Glycose sich mit Ammoniak unter Wasserausscheidung umsetzt; diese Reaction scheint indessen keine sehr einfache zu sein. Dafs Anilin und Toluidin sich mit wasserfreier Glycose in der That unter Wasserelimination vereinigt, habe ich bereits in einer der oben erwähnten Abhandlungen (Bd. CXL, 123) mitgetheilt und angegeben, dafs beim Erhitzen beider Körper eine glasartige Verbindung erhalten werde, welche bereits durch Wasser Zersetzung erleide. Später habe ich diese Verbindung etwas eingehender untersucht. Wird entwässerte Glycose mit etwa dem gleichen Gewicht Anilin in einem Retörtchen erhitzt, so tritt vollkommene Mischung ein, es destillirt Wasser und Anilin und es bleibt zuletzt ein dunkelgelbes Glas, welches sich von den Wänden der zersprengten Retorte ziemlich leicht ablösen läfst. Wasser, Alkohol und verdünnte Säuren wirken zersetzend und können zur Reinigung nicht angewandt werden. Wenn man aber die Verbindung gröblich pulvert und mit Benzin auszieht, so gelangt man schliefslich zu einer Verbindung, deren Zusammensetzung sehr nahe derjenigen des

$$\textit{Glycosanilids}\ C^6H^7\begin{cases} N.C^6H^5 \\ (OH)^5 \end{cases}$$

entspricht, gebildet nach der Gleichung :

$$C^6H^7\begin{cases} O \\ (OH)^5 \end{cases} + NH^2.C^6H^5 = H^2O + C^6H^7\begin{cases} N.C^6H^5 \\ (OH)^5 \end{cases}.$$

Auch habe ich in der durch verdünnte Salzsäure zersetzten Verbindung, nach Zusatz eines geringen Ueberschusses an Kali und Filtration, die Glycose mittelst alkalischen Kupfertartrats bestimmt, und auch diese Bestimmung zeigt, dafs das Glycosanilid gleiche Molecule Glycose und Anilin liefert. Diese Eigenschaft der Glycose, ein Anilid zu bilden, ist in den Salicylglycosiden noch vorhanden.

In der ersten Abtheilung dieser Untersuchungen über Salicinderivate (diese Annalen CL, 193) habe ich einige vom

Salicylaldehyd sich ableitende Amide ausführlicher besprochen. Auch das mit der Glycose verbundene Salicylaldehyd vermag noch sich mit Anilin und Toluidin in analoger Weise umzusetzen, und wir können also im Helicin z. B. das Anilin in doppelter Weise einführen: im Salicylantheil und im Glycoseantheil, und einige Verbindungen dieser Art sollen im Folgenden Erwähnung finden. Die Einführung des Anilins und Toluidins in den Salicylantheil des Helicins gelingt viel leichter als diejenige in den Glycoseantheil. Im letzteren Falle erhält man gefärbte amorphe Substanzen, während im ersteren Falle besser characterisirte Verbindungen entstehen. Die Eigenschaften dieser Substanzen lassen auch hier nur eine unvollkommene Reinigung zu.

Reibt man gepulvertes Helicin mit Anilin zusammen, so bildet sich schon in der Kälte eine klebrige gelbe Lösung; man beendigt die Reaction durch gelindes Erwärmen, zieht dann überschüssiges Anilin durch verdünnte Essigsäure aus und löst den Rückstand in wenig Alkohol. Auf Zusatz von Aether scheidet sich etwa unverändert gebliebenes Helicin ab; man filtrirt, dampft ab, löst nochmals in Alkohol, entfärbt die Lösung durch Thierkohle und giefst sie in eine gröfsere Menge sehr schwach angesäuerten kalten Wassers. Das sich abscheidende gelbe Pulver ist ein Anilid des Helicins, entstanden nach der Gleichung:

$$\underbrace{\begin{matrix} C^6H^7\begin{cases}O\\(OH)^4\\O\end{cases} \\ C^6H^4\begin{cases}\\CHO\end{cases}\end{matrix}}_{\text{Glyco-salicylhydrür}} + NH^2.C^6H^5 = \underbrace{\begin{matrix} C^6H^7\begin{cases}O\\(OH)^4\\O\end{cases} \\ C^6H^4\begin{cases}\\CH.N.C^6H^5\end{cases}\end{matrix}}_{\text{Glycosalhydranilid.}} + H^2O$$

Die so dargestellte Verbindung enthält, der Formel $C^{19}H^{21}NO^6 + H^2O$ entsprechend, ein Molecul Wasser, welches bei 100 bis 110° entweicht.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	60,4	60,5
Wasserstoff	6,2	6,1
Stickstoff*)	3,6	3,7.

Dampft man bei der oben beschriebenen Darstellungsmethode die entfärbte weingeistige Lösung bei etwa 100^0 ab, erhält die geschmolzene Masse kurze Zeit bei dieser Temperatur und bringt sie dann unter die Luftpumpe, so zerfällt sie beim Erkalten zu glänzenden gelben, anscheinend amorphen Blättchen der wasserfreien Verbindung, welche auch bei längerem Stehen an der Luft kein Wasser mehr aufnimmt. Die Analyse derselben ergab:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	63,9	63,5
Wasserstoff	6,1	5,9
Stickstoff	3,9	3,9.

Der Luft ausgesetzt färben sich diese Blättchen allmälig intensiv grün. Die Verbindung ist löslich in Weingeist und Aether, unlöslich in Wasser. Die salzsaure weingeistige Lösung giebt kein Chloroplatinat. Mit concentrirteren Säuren bilden sich zwar scharlachrothe Lösungen, welche aber die Säure schon beim Waschen mit Wasser vollständig abgeben. Beim Kochen mit verdünnten Säuren bildet sich zunächst Glycose und Salhydranilid (vgl. diese Annalen CL, 194), welches letztere sich dann allmälig in Anilin und Salicylhydrür zersetzt. — Mit *Toluidin* habe ich ein ganz analog sich verhaltendes

Glycosalhydrotoluid $\begin{matrix} C^6H^7\left\{\begin{matrix}O\\(OH)^4\\O\end{matrix}\right. \\ C^6H^4\left\{\begin{matrix}\\CH.N.C^7H^7\end{matrix}\right. \end{matrix}$ erhalten. Die Reaction

erfolgt nicht ganz so leicht, wie beim Anilin, aber sie vollendet sich ohne Schwierigkeit bei gelinder Wärme. — Auch

*) Die Stickstoffbestimmungen wurden mittelst des Azotometers ausgeführt, welches ich in der Zeitschrift für analytische Chemie (Jahrg. VII, 430) beschrieben habe.

Amylamin reagirt auf Helicin; die Verbindung wurde nicht analysirt.

Wird das vorstehend beschriebene Anilid mit Anilin auf 100 bis 120° erhitzt, so erfolgt kaum weitere Veränderung. Läfst man es aber in einem Kölbchen mit aufgesetztem langem Rohr etwa zwei Stunden mit Anilin sieden, so erhält man eine braune dickflüssige Lösung, mit welcher man, nach der Behandlung mit Essigsäure, ganz in gleicher Weise verfährt, wie es oben für das erste Anilid angegeben worden. Man erhält dann ein gelbbraunes amorphes Pulver von

$$\textit{Glycanilosalhydranilid},\quad \begin{matrix} C^6H^7\begin{cases} N.C^6H^5 \\ (OH)^4 \\ O \end{cases} \\ C^6H^4\begin{cases} \\ CH.N.C^6H^5 \end{cases} \end{matrix} = C^{25}H^{26}N^2O^5.$$

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	69,1	69,1
Wasserstoff	6,2	6,0
Stickstoff	6,1	6,4.

Es verhält sich diese Verbindung dem vorigen Anilid ganz analog, nur löst sie sich in concentrirter Schwefelsäure nicht mit rother, sondern mit gelber Farbe, färbt sich an der Luft nicht grün und zersetzt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure viel schwieriger.

Indem ich das oben erwähnte Toluid in ähnlicher Weise mit Anilin behandelte, gelang es mir, die Residua zweier verschiedener Basen in das Helicin einzuführen. Die Verbindung ist von der vorigen kaum zu unterscheiden. Ich bezeichne sie als :

$$\textit{Glycanilosalhydrotoluid},\quad \begin{matrix} C^6H^7\begin{cases} N.C^6H^5 \\ (OH)^4 \\ O \end{cases} \\ C^6H^4\begin{cases} \\ CH.N.C^7H^7 \end{cases} \end{matrix} = C^{26}H^{28}N^2O^5.$$

Dafs die Residua der Basen in den vorstehenden Verbindungen wirklich die aldehydischen Sauerstoffatome und nicht die alkoholischen Hydroxyle eliminiren, wird dadurch

bewiesen, dafs die Acetyl- und Benzoylderivate des Helicins noch ähnliche basische Abkömmlinge zu bilden im Stande sind. Anilin und Toluidin reagiren ohne Schwierigkeit auf *Tetracetohelicin* und die Reaction vollendet sich leicht bei etwa 80°. Man erhält eine leimartige gelbe Masse, die nach angegebener Weise gereinigt wird. Die reinen Verbindungen scheiden sich aus warmem Alkohol beim Erkalten als gelblichweifse, sandige Pulver ab, welche wenig in Aether, nicht in Wasser löslich sind. Diese Verbindungen sind :

$$C^6H^7\begin{cases}O\\(O.C^2H^3O)^4\\O\end{cases} \qquad C^6H^7\begin{cases}O\\(O.C^2H^3O)^4\\O\end{cases}$$

$$C^6H^4\begin{cases}\\CH.N.C^6H^5\end{cases} \qquad C^6H^4\begin{cases}\\CH.N.C^7H^7\end{cases}$$

Tetracetohelicinanilid — Tetracetohelicinotoluid.

Anilid	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	61,7	61,5
Wasserstoff	5,7	5,5
Stickstoff	2,6	2,7
Toluid		
Kohlenstoff	62,2	62,2
Wasserstoff	6,0	5,8.

Die Zersetzung mittelst verdünnter Säuren erfolgt leicht in der weingeistigen Lösung, sehr langsam in der wässerigen. Im ersteren Falle destillirt Essigäther und die Flüssigkeit enthält Glycose und ein Anilin- oder Toluidinsalz.

Behandelt man vorstehendes Anilid bei etwa 200° mit Toluidin, so entsteht viel Acetotoluid. Erhält man aber die Temperatur auf etwa 170°, so bilden sich nur wenig secundäre Producte und es tritt Elimination des aldehydischen Sauerstoffs im Glycoseantheil ein. Man erhält zunächst eine braune harzige Masse, welche nach der Reinigung zu einer dunkelgelben, flockigen, nicht krystallinischen Substanz führt. Diese ist das

Tetracetohelicinanilotoluid, $C^6H^7\begin{cases}N.C^7H^7\\(O.C^2H^3O)^4\\O\end{cases}$ $C^6H^4\{CH.N.C^6H^5$ $= C^{34}H^{36}N^2O^9$.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	66,1	66,2.
Wasserstoff	6,2	5,9.

Sehr interessant ist die Zersetzung, welche diese Verbindung beim Kochen mit Wasser und Magnesia erleidet. Es treten nämlich in diesem Falle nur *zwei* Acetyle als Magnesiumacetat aus, während die beiden anderen *Acetanilid* und *Acetotoluid* bilden.

2,688 Grm. der Verbindung gaben 0,468 Pyrophosphat, entsprechend 0,363 oder 13,5 pC. Acetyl.

Zwei Acetyle entsprechen aber 13,9 pC.

Dampft man die von der Einwirkung der Magnesia herrührende filtrirte Flüssigkeit auf ein kleines Volum ab, so krystallisirt Acetanilid und Acetotoluid. Löst man beide in wenig heifsem Wasser, so krystallisirt beim Erkalten das weniger lösliche Acetotoluid, während die Lösung neben etwas Acetotoluid das Acetanilid enthält. Die Zersetzung erfolgt also nach der Gleichung :

$$C^6H^7\begin{cases}N.C^7H^7\\(O.C^2H^3O)^4\\O\end{cases} \quad C^6H^4\{CH.N.C^6H^5 \quad + 4H^2O$$

$$= C^6H^7\begin{cases}O\\(OH)^4\\O\end{cases} \quad C^6H^4\{CHO \quad + 2(C^2H^3O.OH) + NH\begin{cases}C^7H^7\\C^2H^3O\end{cases} + NH\begin{cases}C^6H^5\\C^2H^3O\end{cases}.$$

Die *Benzohelicine* bilden ähnliche Basenderivate; letztere sind noch weniger gut characterisirt als die Basenderivate des Tetracetohelicins, und ich lasse nur einige allgemeine Angaben über dieselben folgen. Die Reinigung, soweit sich dieselbe durchführen liefs, erfolgte auch hier nach dem oben bei den Aniliden des Helicins gemachten Angaben. Uebrigens

giebt hier die Kohlenwasserstoffbestimmung einen genügenden Anhaltspunkt bezüglich der Anzahl der in das Helicin eingetretenen Basenrückstände.

Benzohelicin und *Anilin* bei 150°. Braune Harzmasse mit 70,4 pC. C u. 5,4 pC. H; $C^{13}H^{15}(C^7H^5O)O^5(N.C^6H^5)^2$ verlangt 71,3 pC. C u. 5,5 pC. H.

Enthielt eine geringe Menge Asche.

Tetrabenzohelicin und *Anilin* bei 150°. Braune Harzkügelchen, selbst in Alkohol nur wenig löslich.

Enthielt 74,9 pC. C u. 5,4 pC. H; $C^{13}H^{12}Bz^4O^5(N.C^6H^5)^2$ verlangt*) 74,8 pC. C u. 5 pC. H.

Tetrabenzohelicin und *Toluidin* bei 100°. Amorphes braunes Pulver, löslich in Alkohol.

Enthielt 73,5 pC. C u. 4,9 pC. H; $C^{13}H^{12}Bz^4O^6(N.C^7H^7)$ verlangt 73 pC. C u. 4,9 pC. H.

Tetrabenzohelicin und *Toluidin* bei 150°. Fast schwarze pechartige Masse, langsam erhärtend.

Enthielt 75,2 pC. C u. 6,2 pC. H (?); $C^{13}H^{12}Bz^4O^5(N.C^7H^7)^2$ verlangt 75,2 pC. C u. 5,3 pC. H.

Alle diese Substanzen sind nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol und Aether löslich. Die alkoholische Lösung zersetzt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Bildung von Benzoëäther. Bei der trockenen Destillation bildet sich Benzanilid oder Benzotoluid, und diese Substanzen treten bereits auf, wenn die vorstehenden Reactionen bei 200° vorgenommen werden. Chlorplatin erzeugt in den mit Salzsäure versetzten weingeistigen Lösungen keine Fällung.

Das *Helicoïdin* ist wie das Helicin der Einwirkung des Anilins schon bei mittlerer Temperatur zugänglich und die Reaction vollendet sich bei 60 bis 80°. Man erhält eine dickflüssige gelbe Masse, welcher man überschüssiges Anilin durch verdünnte Säure entzieht und welche ganz nach den

*) Bz = C^7H^5O.

beim Anilid des Helicins gemachten Angaben gereinigt wird. Man erhält schliefslich eine gelbe amorphe, etwas hygroscopische Masse, welche sich auch nach längerer Zeit nicht grün färbt, sich in verdünnteren Säuren mit röthlicher Farbe, in concentrirterer Schwefelsäure dagegen mit gelber Farbe löst und beim Erwärmen mit verdünnten Säuren Saliretin neben Salicylaldehyd liefert. Diese Substanz ist Helicoïdin, $C^{26}H^{34}O^{14}$, worin zwei Sauerstoffatome durch Anilinresidua vertreten sind, entsprechend der Formel $C^{26}H^{34}O^{12}(N.C^6H^5)^2$.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	63,3	63,3
Wasserstoff	6,6	6,4
Stickstoff	3,8	3,9.

Wir haben früher gesehen, dafs der aldehydische Sauerstoff der Glycose nur schwierig durch Basenresidua ersetzt wird, und es ist daher eher anzunehmen, dafs die beiden Anilinresidua der eben beschriebenen Verbindung im Salicylantheil enthalten sind, wo dann die beiden Stickstoffatome die Function der beiden Sauerstoffatome zu übernehmen hätten, diejenige nämlich, zwei Helicinmolecule zu vereinigen. Die Beziehungen zwischen dem Helicoïdin und seinem Anilid wären demnach in den folgenden Formeln angedeutet :

$$C^6H^7(OH)^4\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right. \quad C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2.O\\ \end{matrix}\right. \quad C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2.O\\O\end{matrix}\right. \quad C^6H^7(OH)^4\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.$$

Helicoïdin

$$C^6H^7(OH)^4\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right. \quad C^6H^4\left\{CH^2-N-C^6H^5\right. \quad C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2-N-C^6H^5\\O\end{matrix}\right. \quad C^6H^7(OH)^4\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.$$

Helicoïdinanilid.

Weiter oben habe ich das *Hydrobenzoïn* von Zinin mit der Formel $\left.\begin{matrix}C^6H^5.CH^2.O\\C^6H^5.CH^2.O\end{matrix}\right\}$ dem Helicoïdin verglichen. Im Verfolge dieses Vergleiches habe ich dann das Hydrobenzoïn der Einwirkung des Anilins unterworfen, ohne dafs ich indessen zu einem analogen Anilid gelangt wäre.

In dem Helicoïdin sind auch noch weitere Sauerstoffatome durch Anilinresidua ersetzbar, aber die Substitution geht auch bei 200° nur langsam vor sich, und in drei verschiedenen Darstellungen erhielt ich Substanzen von verschiedener Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	66,5	68,0	69,3
Wasserstoff	7,0	6,9	5,8.

Nr. III. entspricht sehr nahe einem Helicoïdin mit vier eingetretenen Anilinresiduen. Es sind dunkelgelbe amorphe Pulver, kaum löslich in mit dem doppelten Volum Wasser verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure, während das entsprechende Helicinderivat sich darin leicht auflöst. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich kaum Salicylaldehyd, welcher bei dem Helicinderivat sogleich deutlich zu bemerken ist.

Ein wenig befriedigendes Resultat ergab ferner die Behandlung des *Salicins* mit Anilin und Toluidin. Anilin löst in der Wärme eine ziemliche Menge Salicin und setzt dasselbe beim Erkalten in grofsen Krystallen ab. Läfst man dagegen die Lösung einige Stunden kochen, so entsteht eine braune ölige Flüssigkeit, welche beim Erkalten Nichts mehr absetzt. Nach der Behandlung mit verdünnter Salzsäure und der üblichen Reinigung erhält man ein braunes amorphes kohleartiges Pulver, welches indessen kein directes Anilid des Salicins ist, sondern aus letzterem und aus Anilin unter Austritt von Wasser entstanden ist. Die Analyse ergab bei zwei verschiedenen Präparaten

Kohlenstoff	74,7	74,2
Wasserstoff	6,1	5,9.

Es entspricht diefs sehr nahe der Formel

$$C^{19}H^{17}NO^{3} = C^{13}H^{18}O^{7} + C^{6}H^{7}N - 4H^{2}O,$$

welche 74,3 pC. C und 5,6 pC. H verlangt.

Die Verbindung löst sich in concentrirter Schwefelsäure und scheint durch Wasser unverändert wieder gefällt zu werden.

Vorstehender Versuch wurde bei etwa 190° ausgeführt. Läfst man die Temperatur steigen, so scheint noch mehr Wasser auszutreten. In dieser Weise erhielt ich mit Toluidin bei 220° einen ähnlichen kohleartigen Körper mit 78,2 pC. C und 5,8 pC. H. Der Formel

$$C^{20}H^{17}NO^{2} = C^{13}H^{18}O^{7} + C^{7}H^{9}N - 5H^{2}O$$

entspricht 79,2 pC. C und 5,6 pC. H.

Es ist mir nicht gelungen, aus diesen Substanzen wieder Salicin zu regeneriren; auch geben sie bei Oxydation mit Chromsäuremischung kein Salicylaldehyd. In Betracht des Mangels characteristischer Eigenschaften und Reactionen ist es nicht wohl thunlich, für diese Körper rationelle Formeln aufstellen zu wollen.

Florenz, im September 1869.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium des Professor Kolbe.

LXVI. Schwefelharnstoff aus Persulfocyansäure;

von Dr. *L. Glutz.*

Die zum Versuche verwendete Persulfocyansäure oder Ueberschwefelblausäure, wie sie Liebig genannt hat, wurde durch Vermischen einer concentrirten wässerigen Rhodankaliumlösung mit dem sechsfachen Volumen concentrirter Salzsäure dargestellt. Um eine gute Ausbeute zu bekommen,

ist es nothwendig, das Gemisch zwei Tage lang ruhig stehen zu lassen. Hernach wird die mit viel Chlorkalium vermengte gelbe Masse bis zum Verschwinden des Blausäuregeruchs mit Wasser gekocht und mit der Bunsen'schen Pumpe gut ausgewaschen. Es ist sehr langwierig, gröfsere Mengen der Säure aus Wasser, in welchem sie äufserst schwer löslich ist, umzukrystallisiren. Man gelangt schneller zu einem reinen Präparat, wenn man die vom Filter genommene gelbe Masse in starkem Ammoniak auflöst, die Lösung hernach mit dem 15- bis 20fachen Volumen Wasser verdünnt, das Ganze zum Sieden erhitzt und mit verdünnter heifser Salzsäure ausfällt. In wenigen Secunden gesteht die Flüssigkeit zu einem Netzwerk langer dünner Nadeln, die einen lebhaften Goldglanz besitzen.

20 Grm. der getrockneten Persulfocyansäure wurden nach derselben Weise mit nascirender Jodwasserstoffsäure behandelt, wie diefs bei der Darstellung des Rhodanäthylsulfinjodürs angegeben ist. Die Einwirkung verläuft ebenfalls sehr heftig. Aus dem oberen Ende des Kühlrohrs entweicht Schwefelwasserstoff und ein leicht flüchtiger Stoff, der sich als ölige Flüssigkeit zum Theil im Kühlrohr verdichtet. Nach dem ersten Aufwallen wird dann so lange über freiem Feuer erhitzt, bis die Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe angenommen hat; sie wird auf dem Wasserbade bis zur Hälfte ihres Volumens eingedampft und an einen kühlen Ort gestellt. Nach einer Stunde ist der Boden des Gefäfses mit schuppenförmig über einander gelagerten Krystallen bedeckt. Dieselben wurden auf Gypsplatten von der Mutterlauge befreit und zweimal aus wenig heifsem Wasser umkrystallisirt.

Die Krystalle bilden tafelförmige Platten und sehen wachsartig aus.

I. 1,131 Grm. gaben 0,2473 CO_2 = 0,06744 C, und 0,2588 H_2O = 0,02874 H.

II. 0,6049 Grm. gaben 0,7193 $BaSO_4$ = 0,097927 S.

Die Formel : (CSH_5N_2J)

			Gefunden	
	verlangt		I.	II.
C	12	5,89	5,96	—
H	5	2,45	2,54	—
S	32	15,68	—	16,17
N	28	—	—	—
J	127	—	—	—
	204.			

Der Procefs verläuft demnach im Sinne folgender Gleichung :

$$C_2S_3H_2N_2 + H_2 + HJ - CS_2 = CSH_5N_2J$$

Persulfocyansäure Neue Verbindung.

Die ölige Flüssigkeit, welche beim Bildungsprocefs im Kühlrohr verdichtet wurde, ist Schwefelkohlenstoff, in dem ein Paar Tropfen derselben mit stark alkoholischer Kalilauge sofort den characteristischen Niederschlag von xantogensaurem Kali absetzten. Der in nicht unbedeutender Masse auftretende Schwefelwasserstoff ist zweifelsohne ein Product der Wechselwirkung zwischen dem Schwefelkohlenstoff und der Jodwasserstoffsäure.

Der Gang des Processes liegt somit klar vor Augen, und es war auch nicht schwer zu erkennen, dafs hier das jodwasserstoffsaure Salz des Schwefelharnstoffs vorliegt.

$$\left.\begin{matrix}(CSH_2N)'\\ H_2\end{matrix}\right\}NHJ.$$

Eine wässerige Lösung davon giebt auf Zusatz von salpetersaurem Silber, neben dem amorphen Jodsilber, einen aus zusammenhängenden seideartigen Nadeln bestehenden voluminösen weifsen Niederschlag, der beim Erwärmen braun und schwarz wurde, in salpetersäurehaltigem Wasser dagegen sich umkrystallisiren liefs. Wie man aus den Angaben Reynolds' *) entnehmen kann, stimmt das beschrie-

*) Diese Annalen CL, 225.

bene Verhalten mit demjenigen der Silberverbindung des Schwefelharnstoffs überein.

Die Reactionen, mit Gold, Platin und Quecksilberlösung, sowie mit freier Salpetersäure, die Reynolds noch beschreibt, hatten bei der Gegenwart von Jod keinen Anspruch auf Deutlichkeit; sie verfehlten aber nicht, bei dem im Nachfolgenden zu beschreibenden chlorwasserstoffsauren Schwefelharnstoff den gezogenen Schlufs in überzeugender Weise zu bestätigen.

Chlorwasserstoffs. Schwefelharnstoff, $\left.\begin{matrix}(CSH_2N)\\ H_2\end{matrix}\right\}NHCl$. — In ganz analoger Weise, wie die Jodwasserstoffsäure, wirkt nascirender Wasserstoff (aus Zinn und Salzsäure) auf die Persulfocyansäure ein. Wenn man die Reduction in einem Kolben vornimmt, der mit einem aufrechtstehenden Kühler in Verbindung gebracht ist, so sammelt sich der abgeschiedene Schwefelkohlenstoff sehr bald im Kühler an, und eben so ist die Schwefelwasserstoffabgabe keine unbedeutende. Die gelbe Masse der Persulfocyansäure färbt sich roth und verschwindet zusehends. Die vom unverbrauchten Zinn abgegossene Lösung scheidet beim Erkalten ein verhältnifsmäfsig schwer lösliches Zinndoppelsalz aus, welches in strahligen Krystallgruppen die ganze Flüssigkeit durchsetzt. Zur Gewinnung der zinnfreien Verbindung wurde in viel Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff das Zinn herausgefällt. Das stark auf dem Wasserbade eingeengte Filtrat erstarrte zu einem Brei unregelmäfsiger Krystallblättchen, die auch in Alkohol löslich sind und daraus in prismatischen Gestalten krystallisiren.

Ihre wässerige Lösung giebt, wenn in der Art verfahren wird, wie Reynolds es für den freien Schwefelharnstoff angiebt, denselben rothen Niederschlag des Platindoppelsalzes.

Eine Platinbestimmung erweist, dafs demselben auch eine gleiche Zusammensetzung zukommt.

0,5166 Grm. gaben 0,2248 Pt, entsprechend 43,50 pC. Pt.
Reynolds fand . . . . 43,18 „ „
Formel $C_2S_2H_8N_4PtCl_2$ verlangt . . . . 43,15 „ „

Zur besseren Vergleichung habe ich nach den Angaben Reynolds' den Schwefelharnstoff dargestellt und denselben in die chlorwasserstoffsaure Verbindung übergeführt. Reynolds giebt zwar an, dafs es ihm nicht gelungen wäre, den salzsauren Schwefelharnstoff darzustellen; derselbe läfst sich aber vermittelst des Zinndoppelsalzes leicht erhalten. Man braucht nur die wässerige Lösung des Schwefelharnstoffs mit einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür zu versetzen und das Zinn mit Schwefelwasserstoff auszufällen. Das Filtrat davon enthält das chlorwasserstoffsaure Salz und ist mit demjenigen aus Persulfocyansäure dem äufseren Ansehen und dem chemischen Verhalten nach identisch.

Mit Quecksilberchloridlösung geben beide einen weifsen krystallisirten Niederschlag, der aus verdünnter heifser Lösung erst nach einiger Zeit sich in deutlichen, zu Büscheln vereinigten Nadeln absetzt. Mit Zinnchlorür entsteht bei beiden ein in gleichartigen Krystallen anschiefsendes Doppelsalz. Das eine wie das andere giebt mit Silberlösung die neben dem Chlorsilber leicht bemerkbare Silberverbindung des Schwefelharnstoffs, und endlich mit Salpetersäure allein geben sie unter denselben Umständen eine ganz conforme Krystallisation des salpetersauren Salzes.

LXVII. Persulfocyansäure und Anilin;

von Demselben.

Eine Verbindung, welche die Persulfocyansäure mit Anilin eingeht, scheint ebenfalls in naher Beziehung zu dem Schwefelharnstoff zu stehen, indem dieselbe, ihrem chemischen Verhalten gemäfs, wahrscheinlich in die Classe der substituirten Schwefelharnstoffe gehört.

Ueber 100° erhitztes Anilin löst, unter sehr unbedeutender Schwefelwasserstoffabgabe, ungefähr die Hälfte seines Gewichts an reiner Persulfocyansäure, und erstarrt unmittelbar nachher zu einer grauen Masse, welche beim Erkalten vollständig fest wird. Dieselbe löst sich zum gröfsten Theil in kochendem Alkohol auf und krystallisirt bei ruhigem Stehen in perlmutterglänzenden Schüppchen aus. Behufs der vollständigen Reindarstellung ist es aber nothwendig, die Substanz 4- bis 5mal aus Alkohol umzukrystallisiren, weil in den Mutterlaugen, und das besonders in den ersten, Nebenproducte zurückbleiben, die beim Eindampfen in Form einer gummösen Masse zum Vorschein kommen.

Nach den ausgeführten Analysen kommt der Verbindung die empirische Formel $C_8H_9S_2N_3$ zu.

I. 0,306 Grm. gaben 0,5116 CO_2 = 0,157709 C, und 0,1263 H_2O = 0,014033 H.

II. 0,2173 Grm. gaben 0,3617 CO_2 = 0,098645 C, und 0,0885 H_2O = 0,009834 H.

III. 0,2538 Grm. gaben 0,564 $BaSO_4$ = 0,077459 S.

IV. 0,4309 Grm. gaben 67,67 CC. bei 0° C. und 760 MM. = 0,08489 N.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C	96	45,50	45,59	45,39	—	—
H	9	4,26	4,60	4,52	—	—
S	64	30,33	—	—	30,52	—
N	42	19,90	—	—	—	19,70
	211.					

Die Bildung des neuen Körpers erfolgt unter Elimination eines Atoms Schwefel durch directe Vereinigung eines Atoms Persulfocyansäure und eines Atoms Anilin :

$$\underset{\text{Persulfocyansäure}}{C_2S_3H_2N_2} + \underset{\text{Anilin}}{C_6H_5NH_2} - S = \underset{\text{Neue Verbindung.}}{C_8H_9S_2N_3}$$

Eine in neuester Zeit von Merz und Weith gemachte Angabe (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., Jahrg. II, S. 341), dafs Schwefel mit Anilin eine directe Verbindung einzugehen vermag, berechtigt zu der Annahme, dafs der abgeschiedene Schwefel von dem überschüssigen Anilin chemisch gebunden wird, und jene wenig gut characterisirten Nebenproducte bildet, welche beim Umkrystallisiren aus Alkohol in den ersten Mutterlaugen zurückbleiben.

Die neue Verbindung ist in kaltem und heifsem Wasser ganz unlöslich; von Alkohol und Aether wird sie besonders beim Erwärmen leicht gelöst. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt sie in weifsen rundlichen Körnern. Sie besitzt sowohl saure wie basische Eigenschaften. In Ammoniak und Natronlauge löst sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller und vollständiger beim Erhitzen auf. Die ammoniakalische Lösung hinterläfst beim Eindampfen die unveränderte Substanz.

Aus den alkalischen Lösungen fällt die freie Verbindung beim Uebersäuern in Form einer weifsen voluminösen Masse wieder aus, so dafs schon aus diesem Verhalten hervorgeht, dafs sie sich mit den Säuren nicht direct zu verbinden mag. Das salzsaure Salz bekommt man indessen auf einem Umweg als eine wohl characterisirte Substanz.

Die freie Basis löst sich nämlich in verdünnter Eisenchloridlösung beim Erwärmen auf dem Wasserbade nach und nach auf, wobei die zu Anfang über der ungelösten Substanz klare Flüssigkeit trüb und undurchsichtig wird. Das Filtrat

klärt sich beim Erkalten wieder und setzt die salzsaure Verbindung in langen seideglänzenden Nadeln ab. Nachdem sie aus wenig heifsem Wasser umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet worden war, gab ihre Analyse die von der Formel verlangten Zahlen :

$C_8H_9S_2N_2HCl$.

I. 0,4142 Grm. gaben 0,593 CO_2 = 0,161727 C, und 0,1604 H_2O = 0,017822 H.

II. 0,374 Grm. gaben 0,7154 $BaSO_4$ = 0,098252 S.

III. 0,5027 Grm. gaben 0,2825 AgCl + 0,0084 Ag, entsprechend 0,072647 Cl.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C	96	38,80	39,04	—	—
H	10	4,04	4,30	—	—
S	64	25,91	—	26,27	—
Cl	35,5	14,34	—	—	14,45
N	42	—	—	—	—
	247,5.				

Ein Theil des Eisenchlorids mufs bei der Bildung in basisches Salz übergeführt worden sein, das durch das unveränderte Eisenchlorid zum gröfsten Theil in Lösung gehalten wurde.

$$\overset{VI}{Fe}Cl_6 + 2H_2O + 2(C_8H_9S_2N_2) = 2(C_8H_9S_2N_2HCl) + \overset{VI}{Fe}Cl_4(OH)_2.$$

Die Substanz ist in warmem Wasser leicht löslich. Sie löst sich ebenfalls in wenig kaltem Wasser und krystallisirt gleich nachher in feinen Nadeln wieder heraus, die zu ihrer Lösung mehr Wasser bedürfen.

Beim Vermischen der heifsen wässerigen Lösung der chlorwasserstoffsauren Verbindung mit Platinchlorid gesteht die Flüssigkeit nach einiger Zeit zu einem Netzwerke feiner gelb gefärbter Nadeln des Platindoppelsalzes.

Zinnchlorür und Quecksilberchlorid erzeugen weifse Niederschläge. Das Zinndoppelsalz setzt sich aus der heifsen

wässerigen Lösung in kleinen, zu Warzen vereinigten Kryställchen an. Die Quecksilberverbindung erscheint unter dem Mikroscop krystallinisch.

Das oxalsaure Salz scheidet sich auf Zusatz von oxalsaurem Ammoniak aus der heifsen wässerigen Lösung in dünnen langen Nadeln ab.

Das rhodanwasserstoffsaure Salz ist gleichfalls, vermöge seiner Schwerlöslichkeit, durch einfaches Vermischen der wässerigen Auflösungen von Rhodankalium und dem chlorwasserstoffsauren Salz leicht zu erhalten. Es krystallisirt in bisweilen gut ausgebildeten Formen des orthorhombischen Systems.

Das schwefelsaure Salz erhält man durch Kochen der freien Basis mit in Wasser aufgelöstem schwefelsaurem Eisenoxyd. Da dasselbe sehr leicht löslich ist, so krystallisirt es nur aus ganz concentrirter Lösung.

Das salpetersaure Salz ($C_8H_8S_2N_3NO_3H$) bildet sich auf Zusatz von mäfsig concentrirter Salpetersäure zu der in Wasser gelösten schwefelsauren oder salzsauren Verbindung. Je nach den Concentrationsverhältnissen der letzteren beginnt dasselbe gleich oder erst nach einiger Zeit in warzenförmigen Gruppen am Gefäfsboden sich anzusetzen.

0,3043 Grm. gaben 0,389 CO_2 = 0,10609 C, und 0,0913 H_2O = 0,010144 H.

	Berechnet	Gefunden
C	35,03	34,86
H	3,64	3,33.

Das salpetersaure und das oxalsaure Salz sind von den beschriebenen Salzen die im Verhältnifs am Schwersten löslichen Verbindungen.

Die Bildungsweise der freien Basis, die Zusammensetzung ihrer Salze und deren chemische Eigenschaften bestimmten mich, den neuen Körper als einen substituirten Schwefelharnstoff zu betrachten, als ein Biuret, worin der Sauerstoff

durch Schwefel und ein Wasserstoff durch Phenyl (C_6H_5) ersetzt ist:

$$\left.\begin{matrix}CSH_2N\\CSH_2N\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N$$

Schwefelphenylbiuret.

LXVIII. Pseudoschwefelcyan;

von Demselben.

Das sogenannte Pseudoschwefelcyan ist, wie schon aus den wenig übereinstimmenden Angaben verschiedener Chemiker hervorgeht, ein sehr wenig characterisirtes chemisches Individuum. Liebig, Völckel und Parnell haben ihm verschiedene Zusammensetzung beigemessen, und zum Theil neben Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel, Sauerstoff als integrirenden Bestandtheil angenommen. Später haben Laurent und Gerhardt (Ann. de chim. et phys. T. XIX, p. 98) die Ansicht ausgesprochen, dafs das Pseudoschwefelcyan eine Persulfocyansäure sei, worin ein Wasserstoffatom durch Cyan (CN) ersetzt ist:

$$C_2S_3H(CN)N_2.$$

In der Hoffnung, diese Frage durch die in dieser Arbeit zur Anwendung gekommenen Hülfsmittel endgültig festzustellen, habe ich möglichst gereinigtes Pseudoschwefelcyan der Einwirkung von nascirender Jodwasserstoffsäure und von Zinn und Salzsäure ausgesetzt. Es wird jedoch, vermuthlich wegen seiner absoluten Unlöslichkeit, nicht im Geringsten verändert. Als es dagegen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure in eine Glasröhre eingeschmolzen und 3 bis 4 Stunden lang im Oelbad auf 130 bis 140° C. erhitzt wurde, erlitt dasselbe zum gröfsten Theil eine Umwandlung. Beim Oeffnen

der Röhre entwichen grofse Mengen von Schwefelwasserstoffgas, und wie der innere Druck mit dem äufseren sich ins Gleichgewicht gesetzt hatte, begann auch eine ölige, im unteren Theil der Röhre sich befindende Flüssigkeit Schwefelwasserstoff unter Zurücklassung von Schwefel abzugeben und sich dadurch als Schwefelwasserstoffsupersulfid zu kennzeichnen.

Die stark saure, von dem unzersetzten Pseudoschwefelcyan abfiltrirte Flüssigkeit setzte nach einer gewissen Concentration gut ausgebildete Krystallisationen ab, welche durch mehrmalige Umkrystallisation aus heifsem Wasser von dem beigemengten Chlorammonium befreit wurden.

Die Analyse derselben gab Zahlen, welche auf die Formel des Cyansäurehydrats (CONH) stimmen und ihre Eigenschaften liefsen sie als Cyanursäure erkennen.

0,3428 Grm. gaben 0,3468 CO_2 = 0,09458 C, und 0,0793 H_2O = 0,00881 H.

	Berechnet	Gefunden
C	27,90	27,58
H	2,32	2,57.

Die Bildung derselben findet in der folgenden Gleichung ihren Ausdruck :

$$\underset{\text{Pseudoschwefelcyan}}{C_3S_3HN_3} + 3\,H_2O = \underset{\text{Cyanursäure.}}{C_3O_3H_3N_3} + H_2S + H_2S_2$$

Da die Cyanursäure durch anhaltendes Erhitzen mit Salzsäure in Kohlensäure und Ammoniak übergeführt wird, so erklärt sich die Gegenwart von Chlorammonium leicht und darf man auch deshalb in der Temperatur nicht höher gehen.

Die Bildung der Cyanursäure beweist, dafs im Molecul des Pseudoschwefelcyans drei Kohlenstoffatome sind, und sie macht die Ansicht von Laurent und Gerhardt über dessen Zusammensetzung sehr wahrscheinlich.

Was die rationelle Zusammensetzung der Persulfocyansäure selbst anbetrifft, so spricht ihre Umwandlung in Schwefel-

harnstoff für die Ansicht, dafs sie kein wahrer Rhodankörper mehr, sondern eine Verbindung ist, wo Kohlenstoff und Schwefel in Form von (CS) fungiren, wie folgende Formel symbolisch ausdrückt :

$$\left[\left(\begin{matrix}(CS)''(NH)'' \\ (NH)''(CS)''\end{matrix}\right]''\right. S$$

Die zwei Sulfocarboxyle und die beiden Imide sind in der Art zusammengelagert, dafs ihrem vereinigten Molecul noch zwei freie Affinitäten übrig bleiben, welche den zweiwerthigen Schwefel sättigen. Die beim Bildungsprocefs des Schwefelharnstoffs bewirkte Abspaltung von Schwefelkohlenstoff ist dadurch gut erklärt und durch die beiden Imidwasserstoffe wird die Bibasicität der Säure leicht begreiflich.

Leipzig, im August 1869.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Strecker.

Ueber einige Sulfosäuren des Benzyls;

von Dr. *Otto Böhler.*

Benzylsulfosäure.

Im Benzol und seinen Homologen lassen sich durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure ein oder mehrere Wasserstoffatome durch die Gruppe SO_3H vertreten, wodurch Sulfosäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe entstehen. Diese Substitution findet stets im Kerne des Kohlenwasserstoffes Statt. Es war bis jetzt aber keine Methode bekannt, die Wasserstoffatome der Seitenkette durch SO_3H zu ersetzen.

Herr Prof. Strecker hat im Jahre 1865 eine wichtige allgemeine Darstellungsweise der Sulfosäuren entdeckt, nämlich durch Einwirkung neutraler schwefligsaurer Alkalien auf die Chloride, Bromide oder Jodide der Kohlenwasserstoffe. Auf seine Veranlassung hin habe ich versucht, Sulfosäuren aus dem Toluol darzustellen, worin in der Seitenkette Wasserstoff durch SO_3H vertreten ist. Zu diesem Zweck liefs ich nach seiner oben angegebenen Methode auf Benzylchlorid, Chlorbenzylchlorid und Chlorobenzol neutrales schwefligsaures Kali einwirken, und theile in Folgendem die hierbei gewonnenen Resultate mit.

Zur Darstellung der oben erwähnten gechlorten Producte wurde reines Toluol in eine aufwärts gerichtete, mit einem Kühlapparat verbundene Retorte gebracht, zum Sieden erhitzt und durch den Tubulus zu den Toluoldämpfen ein Strom von Chlorgas geleitet. Nach etwa 6 stündigem Kochen wurde die Operation unterbrochen und das Product rectificirt. Anfangs destillirte Toluol über, welches nochmals mit Chlor behandelt wurde. Das hierauf bei 175° C. übergehende Benzylchlorid wurde getrennt von dem bei 200° siedenden Chlorbenzylchlorid aufgefangen. Gleichzeitig mit diesen Körpern traten auch Monochlortoluol und höher gechlorte Verbindungen des Toluols auf.

Benzylsulfosaures Kali. — Das auf diese Weise erhaltene Benzylchlorid $C_6H_5 . CH_2Cl$ brachte ich mit einer äquivalenten Menge neutralen schwefligsauren Kali's in ziemlich concentrirter Lösung in eine aufwärts gerichtete Retorte, verband den Hals derselben mit einem ebenfalls aufwärts gerichteten Kühlapparat und erhitzte zum Sieden. Nach mehrstündigem Kochen war die ölartige, oben schwimmende Schicht von Benzylchlorid gröfstentheils verschwunden und wurde daher die Einwirkung unterbrochen.

Die etwas trübe Flüssigkeit wurde filtrirt und auf dem Wasserbade eingeengt. Beim Erkalten erstarrte sie zu einem Brei von farblosen glänzenden Krystallschuppen, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren von beigemengtem Chlorkalium befreit wurden. Das reine Salz bildet farblose, gut ausgebildete gerade rhombische Säulen.

1,3450 Grm. Substanz, auf 100 bis 150° erhitzt, verloren 0,1175 Wasser, was 8,73 pC. entspricht.

0,4071 Grm. getrocknete Substanz wurden mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, geglüht und gaben 0,1647 schwefelsaures Kali.

0,3470 Grm. getrocknete Substanz gaben nach der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,5130 Kohlensäure und 0,1125 Wasser.

0,4248 Grm. getrocknete Substanz wurden zur Schwefelbestimmung mit Kalihydrat und Salpeter geschmolzen, in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, mit Chlorbaryum gefällt und gaben 0,4715 schwefelsauren Baryt.

Aus vorstehenden Resultaten leitet sich die Formel $C_7H_7SO_3K$ ab, wie folgende Zusammenstellung der berechneten und gefundenen procentischen Werthe zeigt :

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	40,00	40,31
H_7	7	3,33	3,60
S	32	15,24	15,25
O_3	48	22,86	—
K	39	18,57	18,13
	210	100,00.	

Aufserdem enthält das Salz noch 8,7 pC. Krystallwasser, was einem Molecule entspricht. Berechnet 7,9 pC.

Benzylsulfosaurer Baryt. — Durch doppelten Austausch stellte ich aus dem Kalisalz das Barytsalz dar, indem ich die Lösung des Kalisalzes mit einer berechneten Menge Chlorbaryum versetzte. Das reine Barytsalz bildet farblose blätterige Krystalle, die sich ziemlich schwer in Wasser lösen.

Die Analyse derselben ergab Folgendes :

0,6530 Grm. Substanz verloren, auf 100 bis 150° erhitzt, 0,0462 Wasser, was einem Procentgehalt von 7,08 entspricht.

Zur Baryumbestimmung wurden 0,3558 Grm. getrocknete Substanz mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und geglüht. Sie gaben 0,1745 schwefelsauren Baryt, woraus sich ein Baryumgehalt von 28,83 pC. berechnet. Nach der Formel $C_7H_7SO_3Ba$ *) wäre derselbe 28,60 pC.

Der Wassergehalt, der 7,08 pC. betrug, entspricht wie im Kalisalze einem Molecule. Berechnet 7,00 pC.

Basisch-benzylsulfosaures Blei. — Das Barytsalz verwandte ich als Ausgangspunkt zur Gewinnung verschiedener Salze.

Zur Darstellung des Bleisalzes wurde mit Schwefelsäure der Baryt aus der Salzlösung ausgefällt und das Filtrat so lange mit Bleioxydhydrat digerirt, bis sich dasselbe nicht mehr auflöste.

Beim Erkalten entstand ein stark glänzender krystallinischer Niederschlag, der sich durch folgende Analyse als ein basisches Bleisalz ergab :

0,7070 Grm. Substanz verloren, auf 100 bis 130° erhitzt, 0,0180 Wasser, entsprechend 2,55 pC.

Zur Bleibestimmung wurden 0,6890 Grm. getrocknete Substanz in Wasser gelöst, mit einem Ueberschufs von Schwefelsäure und dann mit Weingeist übergossen. Nach dem Trocknen und Wägen gaben sie 0,5315 schwefelsaures Blei, entsprechend 52,70 pC. Pb.

Aus der Formel $C_6H_5 . CH_2 . SO_3Pb + PbHO$ berechnet sich der Bleigehalt auf 52,41 pC. Der Wassergehalt betrug 2,55 pC., was $^1/_2$ Molecul entspricht. Berechnet 2,23 pC.

Aus diesem Bleisalz liefs sich durch Kohlensäure die Hälfte des Blei's entfernen, wodurch ein *neutrales benzylsulfosaures Bleisalz* in Gestalt von glänzenden wasserfreien Krystallblättern erhalten wurde.

---

*) In dieser und den folgenden Formeln bezeichnen die Symbole der Metalle ihre Aequivalente und nicht ihre Atomgewichte.

0,8045 Grm. Substanz nahmen beim Erhitzen auf 150° nicht ab und wurden daher zur Bleibestimmung verwandt. Sie gaben 0,4435 schwefels. Blei, was 37,66 pC. Blei entspricht. Berechnet aus der Formel $C_6H_5 . CH_2 . SO_3Pb$ 37,70 pC. Blei.

Benzylsulfosaures Ammoniak- und Kalksalz. — Ersteres wurde erhalten, indem ich die Lösung des Barytsalzes so lange mit kohlensaurem Ammoniak versetzte, bis sämmtlicher Baryt ausgefällt war. Beim Eindampfen des Filtrates schied sich das Ammoniaksalz in farblosen, sehr leicht löslichen Krystallblättern aus.

Ich verwandte dasselbe zur Darstellung des Kalksalzes. Zu diesem Zweck wurde die Ammoniaksalzlösung mit Kalkmilch gekocht, bis kein Ammoniak mehr entwich. Durch Einleiten von Kohlensäure wurde der überschüssig zugesetzte Kalk ausgefällt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Beim Erkalten schied sich das Kalksalz in farblosen, dem Barytsalz gleichenden Krystallblättern aus, welche folgende Zusammensetzung hatten :

0,9400 Grm. Substanz, auf 100 bis 150° erhitzt, verloren 0,0810 Wasser, entsprechend 8,62 pC.

0,8590 Grm. getrocknete Substanz gaben nach der Behandlung mit Schwefelsäure im Platintiegel 0,3070 schwefelsauren Kalk, entsprechend 10,51 pC. Ca.

Aus der Formel $C_6H_5 . CH_2 . SO_3Ca$ berechnet sich der Calciumgehalt zu 10,47 pC.

Der Wassergehalt wurde gleich 8,62 pC. gefunden, was einem Molecule entspricht. Berechnet 8,57 pC.

Benzylsulfosäure. — Die freie Säure stellte ich aus dem Bleisalz dar, indem ich in die Lösung desselben so lange Schwefelwasserstoff einleitete, bis sich alles Blei als Schwefelblei abgeschieden hatte. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedampft, wobei ein dicker Syrup hinterblieb. Nach mehrtägigem Stehen unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure erstarrte derselbe zu farblosen Krystallen. Dieselben waren von äufserst hygroscopischer Beschaffenheit, weshalb

ihre Analyse unterblieb. Auch war die Zusammensetzung der Säure nach den vielfachen Analysen ihrer Salze unzweifelhaft.

Benzylsulfosaures Silber. — Zur Darstellung desselben wurde die Lösung der freien Säure so lange mit Silberoxyd erhitzt, bis sich dasselbe nicht mehr löste. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten das Salz in farblosen wasserfreien Krystallschuppen aus, die sich am Licht leicht schwärzten.

0,5170 Grm. Substanz nahmen beim Erhitzen auf 100° nicht ab. Sie gaben bei der Silberbestimmung 0,2612 Chlorsilber, entsprechend 38,01 pC. Ag.

Nach der Formel $C_6H_5 . CH_2 . SO_3Ag$ berechnet sich der Silbergehalt auf 38,71 pC.

Auch das Kupfersalz versuchte ich darzustellen, indem ich die Lösung des Silbersalzes mit Kupferchlorid versetzte. Die vom Chlorsilber abfiltrirte und eingeengte Lösung krystallisirte schwierig und war das erhaltene Salz auch nach oftmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol nicht rein zu gewinnen.

Nitrobenzylsulfosäure.

Um die Benzylsulfosäure zu nitriren, wurde das Barytsalz derselben mit rauchender Salpetersäure behandelt. Es bildete sich eine gelbliche zusammengesinterte Masse von nitrobenzylsulfosaurem Baryt, der durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in farblosen, glänzenden Nadeln erhalten wurde :

0,4192 Grm. Substanz verloren beim Erhitzen auf 160° 0,0247 Wasser, entsprechend 5,8 pC.

0,3945 Grm. getrocknete Substanz gaben bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure 0,1595 schwefelsauren Baryt, entsprechend 23,98 pC. Baryum.

Aus der Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\NO_2\end{matrix}\right\}CH_2SO_3Ba$ berechnen sich 24,08 pC. Baryum.

Der Wassergehalt, welcher 5,8 pC. betrug, entspricht einem Molecule; berechnet 5,9 pC.

Basisches und neutrales Bleisalz. — Aus dem Barytsalz wurden zwei Bleisalze gewonnen, ein basisches und ein neutrales. Ersteres erhielt ich, indem aus der Salzlösung der Baryt mit Schwefelsäure ausgefällt und die entstandene freie Säure mit einem Ueberschufs von Bleioxydhydrat behandelt wurde. Nach dem Filtriren schieden sich farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle des basischen Salzes aus.

Die Wasser- und die Bleibestimmung gaben folgende Werthe.

0,9005 Grm. Substanz, erhitzt auf 120°, gaben 0,0365 Wasserverlust, was 4 pC. entspricht.

Zur Bleibestimmung wurden 0,3980 Grm. getrocknete Substanz im Porcellantiegel mit concentrirter Schwefelsäure behandelt und gaben 0,2760 Grm. schwefelsaures Blei, entsprechend 47,36 pC. Blei. Berechnet aus der Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\NO_2\end{matrix}\right\}CH_2 . SO_3Pb + PbHO$ 47,04 pC.

Der Wassergehalt, welcher gleich 4,0 pC. gefunden wurde, entspricht einem Molecul; berechnet 3,9 pC.

Das neutrale Bleisalz erhielt ich, indem ich zur Lösung der freien Säure Bleioxydhydrat in nur geringer Menge zusetzte, so dafs die Flüssigkeit noch stark sauer reagirte. Beim Erkalten schied sich das Salz in schönen glänzenden Krystallnadeln aus.

Bei der Wasserbestimmung verloren 1,8873 Grm. Substanz, in einer Temperatur von 100 bis 140°, 0,1360 Wasser, entsprechend 7,2 pC.

1,311 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,6140 schwefelsaures Blei, entsprechend 31,98 pC. Blei.

Aus der Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\NO_2\end{matrix}\right\}CH_2 . SO_3Pb$ berechnen sich 32,39 pC. Blei.

Der Wassergehalt betrug 7,2 pC., entsprechend $1^1/_2$ Molecul; berechnet 7,7 pC.

Monochlorbenzylsulfosäure.

Das bei der Einwirkung von Chlor auf Toluoldampf erhaltene Chlorbenzylchlorid wurde auf dieselbe Weise wie das Chlorbenzyl mit neutralem schwefligsauren Kali behandelt.

In kurzer Zeit war die Einwirkung der beiden Körper auf einander beendet, worauf die Flüssigkeit filtrirt und etwas verdampft wurde. Beim Erkalten schied sich das Kalisalz in farblosen Krystallnadeln aus.

Durch doppelten Austausch mit Chlorbaryum verwandelte sich dasselbe in *monochlorbenzylsulfosauren Baryt*, welcher nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser farblose glänzende Krystalle bildete.

1,1735 Grm. Substanz nahmen, auf 120° erhitzt, nicht an Gewicht ab; bei einer Temperatur von 180° verloren sie 0,0147 Wasser, entsprechend 3,1 pC.

0,4495 Grm. getrocknete Substanz gaben bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure 0,1890 schwefelsauren Baryt.

Die Chlor- und Schwefelbestimmung wurde aus Einer Gewichtsmenge Substanz bestimmt. Zu diesem Zweck wurden 0,6638 Grm. getrocknete Substanz mit Kalihydrat und Salpeter geschmolzen, das Gemenge in Wasser gelöst und die entstandene Schwefelsäure mit salpetersaurem Baryt gefällt. Nach dem Glühen und nochmaligen Behandeln des schwefelsauren Baryts mit Salzsäure ergaben sich 0,5665 schwefelsaurer Baryt.

Aus dem Filtrat des schwefelsauren Baryts wurde das Chlor mit Silberlösung als Chlorsilber gefällt und gewogen. Es betrug 0,3545 Grm.

Zum Vergleich stelle ich die gefundenen Resultate mit den aus der Formel $C_6H_4Cl.CH_2.SO_3Ba$ berechneten zusammen :

		gefunden	berechnet
C_7	84	—	—
H_6	6	—	—
Cl	35,5	13,03	12,95
S	32	11,72	11,68
Ba	68,5	24,74	25,00
O_3	48	—	—
	274.		

Aufserdem wurde im Salze 3,1 pC. Wassergehalt gefunden, was $^1/_2$ Molecul entspricht; berechnet 3,1 pC.

Wie aus obiger Zusammenstellung hervorgeht, ist im Chlorbenzylchlorid nur 1 Atom Chlor durch die Gruppe SO_3H vertreten worden.

Aus dem Barytsalz stellte ich ein *basisches Bleisalz* auf dieselbe Weise dar, wie die basischen Bleisalze der Benzylsulfosäure und Nitrobenzylsulfosäure. Es wurde nämlich der Baryt vollständig mit Schwefelsäure ausgefällt und die Lösung mit Bleioxydhydrat gesättigt. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten das Salz in Gestalt von kleinen silberglänzenden Krystallschuppen aus.

0,6355 Grm. Substanz, auf 120° erhitzt, verloren 0,0232 Wasser, entsprechend 3,65 pC.

0,6123 Grm. getrocknete Substanz gaben bei der Bestimmung als schwefelsaures Blei 0,4265, was 47,59 pC. Blei entspricht. Berechnet aus der Formel $C_6H_4Cl.CH_2SO_3Pb + PbHO$ 48,19 pC. Blei.

Der gefundene Wassergehalt betrug 3,65 pC., der berechnete 4,02 pC., entsprechend einem Molecul.

Durch Zusatz von wenig Bleioxydhydrat zur Lösung der freien Säure wurde auch ein neutrales Bleisalz in farblosen Krystallschuppen erhalten.

Da die Einwirkung von neutralem schwefligsaurem Kali auf Benzylchlorid so leicht stattfand, so liefs sich erwarten, auch im Chlorobenzol $C_6H_5.CHCl_2$ die beiden Chloratome der Seitenkette durch SO_3H vertreten zu können.

Ich stellte daher durch vorsichtige Einwirkung von Phosphorchlorid auf Bittermandelöl Chlorobenzol dar und brachte dasselbe in der Siedehitze mit neutralem schwefligsaurem Kali zusammen. Die beiden Körper wirkten zwar auf einander ein und es schied sich auch beim Erkalten eine krystallinische Masse aus, die aber gröfstentheils aus der Verbindung von Bittermandelöl mit saurem schwefligsaurem Kali bestand. Es hatte sich daher durch die Einwirkung des Wassers das

Chlorobenzol zum Theil wieder in Bittermandelöl zurückverwandelt:

$$C_6H_5.CHCl_2 + H_2O = C_6H_5.CHO + 2HCl,$$

und die freigewordene Salzsäure verwandelte das neutrale schwefligsaure Kali in saures Salz, das sich mit dem Bittermandelöl verband. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerstörte ich die Verbindung und erhielt beim Eindampfen und Ausziehen mit Weingeist eine Sulfosäure. Die Ausbeute war jedoch nur gering, so dafs ich die Untersuchung derselben aufgab.

Ueber eine Verbindung von Senföl mit saurem schwefligsaurem Kali;

von *Demselben.*

Das Senföl, welchem nach Hofmann's Untersuchung die Constitution $\begin{matrix} C = S \\ \| \\ N - C_3H_5 \end{matrix}$ zukömmt, äufsert zwei freie Affinitäten. Es verbindet sich daher direct mit vielen Körpern, z. B. mit Kaliumsulfhydrat, Ammoniak, mit organischen Basen u. s. w.

Herr Prof. Strecker hat die Beobachtung gemacht, dafs sich dasselbe, ähnlich dem Aldehyd und Bittermandelöl, auch direct mit saurem schwefligsaurem Alkali verbindet, und übertrug mir die nähere Untersuchung dieser Verbindungen.

Da das Natronsalz nicht schön krystallisirte, wandte ich saures schwefligsaures Kali in ziemlich concentrirter Lösung an. Die beiden Körper wurden in äquivalentem Verhältnifs in eine Retorte gebracht und auf dieselbe Weise behandelt,

wie bei der Benzylsulfosäure angegeben. Schon nach zweistündigem Sieden war das Senföl, welches über der Lösung von schwefligsaurem Kali schwamm, verschwunden und wurde die Einwirkung daher unterbrochen. Die Flüssigkeit, auf dem Wasserbade etwas eingedampft, schied beim Erkalten gelblich gefärbte glänzende Krystalle aus. Dieselben behielten auch nach längerem Auswaschen den Geruch nach Senföl hartnäckig bei, weshalb sie mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt wurden. So dargestellt bildet die Verbindung farblose, perlmutterglänzende Blättchen.

Um den Wassergehalt zu bestimmen, wurde das lufttrockene Salz bei 90 bis 100^0 ins Luftbad gebracht. Es zersetzte sich aber dabei fortwährend und konnte das Trocknen daher nur im Vacuum neben Schwefelsäure vorgenommen werden.

0,4235 Grm. getrocknete Substanz gaben nach der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure 0,1710 schwefelsaures Kali, was einem Procentgehalt von 18,08 Kalium entspricht.

Zur Schwefelbestimmung wurden 0,3275 Grm. getrocknete Substanz verwandt; sie gaben nach dem Schmelzen mit Kalihydrat und Salpeter, Lösen und Fällen mit Chlorbaryum 0,7255 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,2890 Grm. getrocknete Substanz wurden mit chromsaurem Blei verbrannt und gaben 0,2285 Kohlensäure und 0,0820 Wasser.

0,3943 Grm. getrocknete Substanz wurden mit Natronkalk verbrannt und der Stickstoff als Platinsalmiak bestimmt. Es wurden davon 0,3280 Grm. erhalten.

Offenbar war die Substanz durch directe Addition von Senföl und saurem schwefligsaurem Kali entstanden und hat hiernach die Formel

$$C_4H_5NS + HKSO_3 = C_4H_6NKS_2O_3,$$

womit auch die gefundenen Werthe annähernd übereinstimmen:

	gefunden		berechnet
C_4	48	21,59	22,01
N	14	5,23	6,42
S_2	64	30,25	29,55
H_6	6	3,15	2,30
K	39	18,08	17,81
O_3	48	—	21,91
	219		100,00.

Dafs die Resultate nicht ganz genau ausfielen, hat wahrscheinlich seinen Grund in der leichten Zersetzbarkeit der Verbindung.

Ich versuchte ferner statt des Kaliums in die Verbindung Blei und Silber einzuführen. Es wurden durch doppelten Austausch farblose krystallinische Verbindungen erhalten, die sich aber sehr rasch unter Schwärzung zersetzten.

Zersetzungsproducte. — Eine Quantität der Verbindung wurde in eine Retorte gebracht, eine gleiche Gewichtsmenge Kalihydrat in concentrirter Lösung hinzugesetzt und destillirt.

Das entweichende Gas bläute Lackmuspapier (Gegenwart von Ammoniak). Der Rückstand wurde mit Wasser ausgezogen, wobei die Lösung nach Schwefelwasserstoff roch und Bleizuckerlösung schwärzte. Das hierdurch nachgewiesene Schwefelmetall wurde durch Zusatz von schwefelsaurem Zink entfernt. Durch Salzsäure schied sich im Filtrat Schwefel aus, unter gleichzeitiger Entwickelung von schwefliger Säure, wodurch die Gegenwart von unterschwefliger Säure bewiesen war.

Das Destillat dampfte ich mit Salzsäure auf dem Wasserbad ein, wobei ein farbloser Syrup hinterblieb. Auf Zusatz von Platinchlorid schied sich daraus ein orangegelbes krystallinisches Salz aus. Durch folgende Platinbestimmung stellte es sich als ein Doppelsalz von Platinchlorid mit salzsaurem Allylamin heraus :

0,2525 Grm. getrocknete Substanz gaben nach dem Glühen 0,0945 Platin, entsprechend 37,4 pC. Berechnet aus der Formel $\left.\begin{matrix}C_3H_5.NH_2.ClH\\PtCl_2\end{matrix}\right\}$ 37,6 pC. Platin.

Eine andere Quantität der Verbindung von Senföl mit saurem schwefligsaurem Kali wurde mit einem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure destillirt. Es war hierbei deutlich der Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar. Kohlensäure konnte nicht nachgewiesen werden. In der Vorlage schied sich ein ölartiger Körper aus, der sich nicht in Salzsäure löste, mithin kein Allylamin war. Er wurde mit Wasser gewaschen und rectificirt, wobei die Hauptmenge ziemlich constant bei 140°, dem Siedepunkt des Knoblauchöls, überging. Derselbe zeigte jedoch nicht mit Bestimmtheit die dem Knoblauchöl eigenthümliche Reaction auf salpetersaures Silber. Auch fiel bei mehreren Verbrennungen, die ich von diesem Körper machte, der Kohlenstoff- und Wassergehalt stets zu niedrig, der Schwefelgehalt dagegen zu hoch aus. Es läfst sich hieraus schliefsen, dafs derselbe zum gröfsten Theil aus Knoblauchöl bestand, aber mit einem schwefelhaltigeren Körper vermengt war, von welchem sich dasselbe nicht trennen liefs.

Meine Verhältnisse zwingen mich leider, die Untersuchungen abzubrechen, und ich mufs daher die völlige Aufklärung der Zersetzung Anderen überlassen.

Ueber Phenylsulfopropionsäure, ein Derivat der Zimmtsäure;

von Dr. *Carl Valet.*

Die Zimmtsäure ist in neuerer Zeit wiederholt Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Namentlich war

es die chemische Constitution derselben, welche die Chemiker in hohem Grade interessirte. Es zeigte sich dabei, dafs sie, wie man sich ausdrückte, *Lücken* enthält, aber es blieb unbestimmt, ob ein Atom des Kohlenstoffs derselben ungesättigte Affinitäten enthalte, oder ob zwei Atome Kohlenstoff mit zwei Affinitäten unter sich gebunden seien. Wie dem auch sein mag, jedenfalls äufsert die Zimmtsäure noch zwei freie Affinitäten. So vereinigt sie sich direct mit zwei Atomen Wasserstoff, wie zuerst Erlenmeyer und Alexejeff*) fanden, ferner mit zwei Atomen Brom (Schmitt**), Erlenmeyer und Glaser).

Vorraussichtlich lassen sich noch viele andere Körper zur Ausfüllung dieser sogenannten Lücken verwenden, und ich bin im Stande, in Folgendem ein derartiges Product näher zu beschreiben.

Herr Professor Strecker hat die Beobachtung gemacht, dafs die Zimmtsäure beim Erwärmen mit einer Lösung von neutralen schwefligsauren Alkalien sich damit zu einer Verbindung vereinigt, in welcher weder Zimmtsäure, noch schweflige Säure direct nachweisbar sind. Er übertrug mir die Untersuchung der hierbei entstehenden Producte, wobei ich zu folgenden Resultaten gelangte.

Reine Zimmtsäure (1 Mol.) wurde mit einer Lösung von 1 Mol. neutralem schwefligsaurem Kali und der 10fachen Menge von Wasser ungefähr 12 Stunden lang gekocht. Diefs wurde in einer Retorte vorgenommen, deren Hals aufwärts gerichtet und an dem eine Glasröhre befestigt war, theils um die Luft etwas abzuhalten, theils auch um durch Zurückfliefsenlassen das rasche Verdampfen der Flüssigkeit zu verhindern. Die Zimmtsäure löste sich rasch und nach unge-

*) Zeitschrift für Chemie u. Pharm. 1862, S. 170.

**) Diese Annalen CXXVII, 319.

fähr 12stündigem Kochen krystallisirte beim Erkalten die Lösung nicht, jedoch auf Zusatz von Essigsäure schied sich nach kurzer Zeit ein reichlicher farbloser krystallinischer Niederschlag ab, welcher das *saure Kalisalz* einer neuen schwefelhaltigen Säure war, die ich mit dem Namen „*Phenylsulfopropionsäure*" bezeichnen will. Zur völligen Gewinnung des noch gelöst bleibenden Theils des Kalisalzes dampfte ich die Lösung ein und zog das essigsaure Kali mit Weingeist aus. Der Rückstand wurde hierauf aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Phenylsulfopropionsaures Kali. — Das saure phenylsulfopropionsaure Kali krystallisirt aus einer warmen Lösung beim Erkalten in sternförmig vereinigten Nadeln, die hart und zerreiblich sind. Sie lösen sich bei + 15° C. in 25,9 Theilen Wasser, in kochendem Wasser dagegen weit leichter zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit. In kaltem Weingeist ist das Salz fast unlöslich, aber kochender Weingeist nimmt etwas davon auf. Das Salz läfst sich aus kochender verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure unverändert umkrystallisiren. Beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich unter Entwickelung eines aromatischen Geruches.

Die Analyse des sauren Kalisalzes ergab Folgendes :

Eine abgewogene Menge des Salzes zeigte bei 120 bis 130° C. keinen Gewichtsverlust.

0,8155 Grm. Substanz gaben nach dem Glühen und Befeuchten mit reiner concentrirter Schwefelsäure 0,2575 schwefelsaures Kali.

0,355 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,5270 Kohlensäure und 0,1125 Wasser.

0,662 Grm. Substanz gaben nach dem Schmelzen mit Kalihydrat und Salpeter, Lösen in Wasser, Ansäuren mit Salzsäure und Ausfällen mit Chlorbaryum 0,595 schwefelsauren Baryt.

Aus vorstehenden Resultaten berechnen sich nun folgende Procentgehalte, denen ich zum Vergleich die nach der Formel $C_9H_9KSO_5$ berechneten theoretischen Mengen beifüge :

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	40,29	40,47
H_9	9	3,35	3,36
K	39	14,55	14,10
S	32	11,93	12,21
O_5	80	29,88	—
	268	100,00.	

Das *neutrale Kalisalz* stellte ich durch Sättigen des sauren Kalisalzes mit kohlensaurem Kali bis zur schwach alkalischen Reaction dar. Die Lösung wurde eingedampft und der Rückstand mit kochendem Weingeist ausgezogen. Beim Verdunsten der weingeistigen Lösung schied es sich in undeutlichen warzigen Krystallen ab. Es wurde nochmals aus Wasser, worin es übrigens sehr leicht löslich ist, umkrystallisirt, wobei farblose durchsichtige Krystalle erhalten wurden.

Da das Salz beim Trocknen an der Luft verwitterte, so bestimmte ich den Krystallwassergehalt nicht, sondern ermittelte nur den Kaliumgehalt des bei 120° C. getrockneten Salzes, wobei ich folgendes Resultat erhielt :

0,618 Grm. der bei 120° C. getrockneten Substanz gaben nach dem Glühen und Befeuchten mit reiner concentrirter Schwefelsäure 0,348 schwefelsaures Kali.

Hieraus berechnet sich folgender Procentgehalt des Salzes an Kalium, verglichen mit der nach der Formel $C_9H_8K_2SO_5$ berechneten theoretischen Menge :

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	35,29	—
H_8	8	2,16	—
K_2	78	25,49	25,24
S	32	10,45	—
O_5	80	26,14	—
	306	100,00.	

Diefs neutrale Kalisalz entsteht direct beim Kochen von Zimmtsäure mit neutralem schwefligsaurem Kali, wie folgende Gleichung zeigt :

$$C_9H_8O_2 + K_2SO_3 = C_9H_8K_2SO_5.$$

Das Natronsalz habe ich durch längeres Kochen von neutralem schwefligsaurem Natron mit Zimmtsäure (zu gleichen Moleculen) dargestellt. Es hinterbleibt beim Eindampfen in leicht löslichen warzenförmigen Krystallen. Durch Behandlung des Rückstandes mit kochendem Weingeist läfst es sich von etwa beigemengtem schwefelsaurem Natron trennen, doch löst es sich nicht reichlich darin auf. Es scheidet auf Zusatz von Essigsäure kein saures Salz ab.

Das Kalksalz stellte ich durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kalk dar. Beim Verdunsten der Lösung hinterblieben in Wasser leicht lösliche blätterige Krystalle, die ich nicht weiter analisirt habe.

Ich erhielt es auch durch Kochen des sauren Kalisalzes mit kohlensaurem Kalk, indem ich aus der eingedampften Masse das neutrale Kalisalz durch kochenden Weingeist auszog und den Rückstand aus Wasser umkrystallisirte.

0,589 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben nach dem Ausfällen mit Oxalsäure 0,119 Kalk, entsprechend 14,43 pC. Calcium. Die Formel $C_9H_8Ca_2SO_5$ verlangt 14,92 pC. Calcium.

Das Barytsalz erhielt ich durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Baryt beim Eindampfen in Krystallrinden, die in Wasser nur langsam, aber doch in grofser Menge sich lösen.

Das lufttrockene Salz verlor bei 100° nur wenig an Gewicht (0,5 pC.) und enthielt 35,3 pC. Baryum; 0,704 Grm. gaben 0,4240 schwefelsauren Baryt.

Der Formel $C_9H_8Ba_2SO_5 + H_2O$ entspricht ein Gehalt von 35,7 pC. Baryum.

Durch Kochen des Kalksalzes mit kohlensaurem Ammoniak verwandelte ich es in das Ammoniaksalz, welches beim Eindampfen in langen glänzenden Nadeln anschofs. Diese besafsen eine saure Reaction; das neutrale Salz hatte sich daher unter Verlust von Ammoniak in das saure Salz verwandelt.

Die Darstellung eines Bleisalzes wurde in folgender Weise versucht. Eine kochende Lösung des sauren Kalisalzes wurde mit Bleioxydhydrat versetzt, wobei ein in der Wärme wie Bleipflaster klebriger, in der Kälte spröder und zerreiblicher Niederschlag entstand. Derselbe enthielt überschüssiges Bleioxyd beigemengt, war frei von Kali und diente zur Darstellung der freien Säure. Das Filtrat schied beim Erkalten noch eine geringe Menge eines flockigen Bleisalzes ab und enthielt nur noch wenig Blei in Lösung, sondern war hauptsächlich neutrales Kalisalz. Auf Zusatz von essigsaurem Bleioxyd gab es keinen Niederschlag, aber durch Zufügen von Weingeist wurde ein reichlicher flockiger Niederschlag erhalten, der mit Weingeist gewaschen wurde. Er enthielt jedoch Kali und zeigte bei der Analyse einen Bleigehalt von 37,45 pC., während das neutrale Bleisalz nach der Formel $C_9H_8Pb_2SO_5$ 47 pC. Blei enthält.

Das Zinkkalisalz. — Das saure phenylsulfopropionsaure Kali entwickelt in wässeriger Lösung beim Kochen mit Zink Wasserstoffgas und verliert zuletzt seine saure Reaction. Beim Eindampfen der Lösung hinterbleibt eine warzenförmig krystallisirte Masse. In Wasser gelöst und mit Essigsäure versetzt scheidet sich wieder das saure phenylsulfopropionsaure Kali ab.

Leichter noch erhält man dasselbe Salz durch Kochen des sauren Kalisalzes mit Zinkoxyd. Kocht man dasselbe bis zur Sättigung mit Zinkoxyd und dampft die Lösung ein, so erhält man ebenfalls warzenförmige Krystalle, die ich wiederholt mit Weingeist auskochte, um etwas vorhandenes Kalisalz zu entfernen. Den in Weingeist ungelöst gebliebenen Rückstand unterwarf ich nach dem Trocknen der Analyse und erhielt folgende Resultate:

0,517 Grm. Substanz wurden in Wasser gelöst, mit Schwefelammonium gefällt, der Niederschlag in Salzsäure gelöst, das Zink

durch kohlensaures Natron ausgefällt und geglüht, gaben 0,071 Zinkoxyd. Das Filtrat vom Schwefelammonium-Niederschlag wurde eingedampft. Der Rückstand gab beim Glühen mit reiner concentrirter Schwefelsäure 0,1535 schwefelsaures Kali.

Hieraus ergiebt sich folgender Procentgehalt des Salzes an Zink und Kalium, verglichen mit den durch Berechnung nach der Formel $C_9H_8ZnKSO_5$ erhaltenen theoretischen Mengen :

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	36,06	—
H_8	8	2,67	—
Zn	32,5	10,85	10,83
K	39	13,04	13,30
S	32	10,68	—
O_5	80	26,71	—
	299,5	100,00.	

Das Silbersalz wurde erhalten, indem das saure Kalisalz mit Ammoniak neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt wurde, worauf es sich als weifser krystallinischer Niederschlag abschied. Es ist im trockenen Zustand ein weifsliches Pulver, das im Licht etwas dunkler wird. In kochendem Wasser löst es sich unter geringer Schwärzung auf und scheidet sich beim Erkalten wieder ab. In Ammoniak ist es leicht löslich.

0,939 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben beim Auflösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure 0,605 Chlorsilber, entsprechend 0,455 Silber. Es ist somit neutrales Silbersalz von der Formel $C_9H_8Ag_2SO_5$, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	24,32	—
H_8	8	1,80	—
Ag_2	216	48,67	48,46
S	32	7,20	—
O_5	80	18,01	—
	444	100,00.	

0,9845 Grm. lufttrockener Substanz zeigten beim Erhitzen auf 100 bis 120° C. einen Gewichtsverlust von 0,0455 entsprechend 4,4 pC.

Das Silbersalz enthält daher 1 Mol. Krystallwasser, denn der Formel $C_9H_8Ag_2SO_5 + H_2O$ entspricht ein Wassergehalt von 3,9 pC. (Gefunden wurden 4,4 pC.)

Das Kupfersalz. — Die Lösung des neutralen Kalisalzes giebt, mit schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, keinen Niederschlag. Beim Verdunsten scheiden sich blaugrüne, undeutlich krystallinische Massen ab, die ich von dem beigemengten schwefelsauren Kali nicht ganz zu trennen vermochte.

Phenylsulfopropionsäure.

Durch Zerlegen des durch Kochen des sauren Kalisalzes mit Bleioxydhydrat erhaltenen Bleiniederschlags mit Schwefelwasserstoff stellte ich die freie Säure dar. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung hinterblieb sie in farblosen Krystallen, die in Wasser sowohl als in Weingeist leicht löslich waren. Ich habe sie nicht analysirt, aber zur Darstellung verschiedener Salze verwendet.

Die Säure läfst sich mit concentrirter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure ohne Veränderung kochen; erhitzt man sie jedoch mit concentrirter Schwefelsäure über freiem Feuer, so tritt mit beginnender Schwärzung zugleich ein Geruch nach schwefliger Säure auf, und man erhält zuletzt eine schwarze, verkohlte Masse. In concentrirter Salpetersäure löst sich die Säure oder das saure Kalisalz unter schnell vorübergehender Röthung auf; es findet hierbei eine Nitrirung statt. Sättigt man die Säure mit Baryt, so erhält man neben salpetersaurem Baryt ein schwerlösliches Barytsalz, das sich beim Erhitzen wie das Barytsalz einer Nitrosäure verhält. Ich habe indefs dieses Nitroproduct nicht näher untersucht.

Erwärmt man das saure Kalisalz mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat in Wasser, so löst es sich leicht auf, aber nach kurzem Kochen trübt sich die Lösung unter Abscheidung eines weifsen krystallinischen Pulvers, welches, wie die nähere Untersuchung zeigte, aus zimmtsaurem Kali bestand.

Auf Zusatz von Wasser löste sich Alles wieder auf und durch Uebersättigen mit Salzsäure wurde sogleich Zimmtsäure abgeschieden, während reichliche Mengen von schwefliger Säure frei wurden.

Ich habe die Säure aus kochendem Wasser umkrystallisirt und sie erwies sich als vollkommen reine *Zimmtsäure*.

Ihren Schmelzpunkt bestimmte ich zu 132,5° C. Nahezu denselben Schmelzpunkt giebt Kraut (diese Annalen CXLVII, 112) für die Zimmtsäure an, während ältere Angaben zwischen 129 und 137° C. schwanken.

Es ist bekannt, dafs die Sulfosäuren im Allgemeinen durch Erhitzen mit Alkalien schwefligsaure Salze geben. Für die Sulfosäuren des Benzols und der Oxybenzole haben Wurtz und Kekulé gefunden, dafs die Stelle von SO_3H in der Sulfosäure durch OH eingenommen wird, oder dafs einfach SO_2 austritt.

Wäre die Zersetzung der Phenylsulfopropionsäure in dieser Weise erfolgt, so hätte man die Entstehung von *Phenylmilchsäure* (Glaser *)) erwarten müssen.

Es ist nicht gerade unmöglich, dafs diese Säure bei der Zersetzung der Phenylsulfopropionsäure zunächst als Zwischenproduct entsteht und erst weiter sich in Zimmtsäure und Wasser zerlegt. Dagegen spricht freilich, dafs, wenn man vor der völligen Spaltung der Phenylsulfopropionsäure

*) Diese Annalen CXLVII, 86.

die Operation unterbricht, man doch schon nur Zimmtsäure und niemals Oxyzimmtsäure findet.

Während die Zimmtsäure beim Erwärmen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure sehr leicht unter Entwickelung von Kohlensäure in Bittermandelöl übergeführt wird, widersteht die Phenylsulfopropionsäure der oxydirenden Wirkung der Chromsäure weit mehr.

Erst bei Anwendung einer gröfseren Menge ziemlich concentrirter Schwefelsäure findet eine Oxydation statt, die sich durch Entwickelung von Kohlensäure und Bildung von grünen Chromoxydsalzen zu erkennen giebt. Es scheidet sich hierbei eine grün gefärbte harzartige Masse ab, die in Wasser nicht, aber in Weingeist löslich ist, und von mir nicht näher untersucht wurde.

Die Constitution der Phenylsulfopropionsäure läfst sich unter Zugrundelegung der bekannten Constitutionsformel der Zimmtsäure in folgender Weise entwickeln.

Das Kalisalz entsteht durch Addition von zimmtsaurem Kali und schwefligsaurem Kali. Geben wir der Constitutionsformel der Zimmtsäure den Ausdruck

$$C_2H_2\begin{cases}C_6H_5\\CO.OH\end{cases},$$

so wird die der Phenylsulfopropionsäure

$$C_2H_3\begin{cases}C_6H_5\\SO_2.OH\\CO.OH\end{cases},$$

während die Formel der Sulfopropionsäure

$$C_2H_4\begin{cases}SO_2.OH\\CO.OH\end{cases}$$

und die der Phenylpropionsäure

$$C_2H_4\begin{cases}C_6H_5\\CO.OH\end{cases}$$

geschrieben werden kann. Aus letzterer Säure würden sich durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure eine oder mehrere Sulfosäuren darstellen lassen, die der oben be-

schriebenen Sulfosäure isomer sind, sich aber dadurch von ihr unterscheiden, dafs in ihnen der Wasserstoff des Phenyls durch SO_3H ersetzt ist, wie es folgende Schreibweise ausdrückt :

$$C_2H_4\begin{cases}C_6H_4SO_2OH\\COOH.\end{cases}$$

Versuchen wir diese Formel der Phenylsulfopropionsäure noch weiter aufzulösen, so kann diefs auf zwei Arten geschehen :

I.	II.
$CH\begin{cases}C_6H_5\\SO_2.OH\end{cases}$	$CH_2.C_6H_5$
$\vert$	$\vert$
$CH_2.CO.OH$	$CH\begin{cases}SO_2.OH\\CO.OH.\end{cases}$

Wäre die Constitutionsformel die unter II. angedeutete, so würde bei der Oxydation der Säure voraussichtlich Bittermandelöl entstehen; da jedoch die Versuche gezeigt haben, dafs diefs nicht der Fall ist, so ist die Constitutionsformel I. wohl wahrscheinlicher.

Ueber einige Verbindungen von Benzoëaldehyd mit primären Monamiden;

von Dr. *Eduard Roth.*

Gestützt auf das Verhalten der Zimmtsäure bei dem Erhitzen mit Kalihydrat, wobei sie bekanntlich in Benzoësäure und Essigsäure sich spaltet, hat Strecker schon im Jahr 1854 die Vermuthung geäufsert*), dafs man die Zimmtsäure aus Benzoyl- und Acetylverbindungen synthetisch darstellen könne.

Bertagnini**) hat im Jahr 1856 in der That durch Erhitzen von Benzoylwasserstoff mit Acetylchlorid die Zimmtsäure künstlich dargestellt.

*) Diese Annalen XCI, 366.

**) Daselbst C, 125.

Von dieser interessanten Synthese giebt zunächst die Gleichung:

$$C_7H_6O + C_2H_3OCl = C_9H_8O_2 + HCl$$

Benzoylwasserstoff, Acetylchlorid, Zimmtsäure.

Rechenschaft.

Ueber den hierbei stattfindenden näheren Vorgang hat Baeyer *) folgende Auffassung mitgetheilt.

Bittermandelöl und Acetylchlorid geben zunächst, indem sie in der Wärme gegenseitig auf einander einwirken, Cinnamylchlorid und Wasser:

$$C_6H_5.CHO + CH_3.COCl = C_6H_5.CH.CH.COCl + H_2O$$

Benzoylwasserstoff, Acetylchlorid, Cinnamylchlorid.

Dann aber entsteht rückwärts aus dem Säurechlorid und Wasser Zimmtsäure und Chlorwasserstoffsäure:

$$C_6H_5.CH.CH.COCl + H_2O = C_6H_5.CH.CH.CO.OH + HCl.$$

Cinnamylchlorid, Zimmtsäure.

Dieser Auffassungsweise zufolge konnte man auch bei Einwirkung anderer Acetylverbindungen auf Bittermandelöl die Entstehung von Zimmtsäure erwarten.

Herr Prof. Strecker hat indessen beim Erhitzen von Essigsäure mit Bittermandelöl in zugeschmolzenen Röhren auf 190° keine Einwirkung beobachtet. Die nach dem Erkalten geöffnete Röhre enthält noch das Bittermandelöl und die Essigsäure unverändert. Eben so wenig entstand bei der Destillation von Bittermandelöl mit Essigsäureanhydrid, oder beim Erhitzen der Mischung beider in zugeschmolzenen Röhren Zimmtsäure. Dagegen bildet sich dabei ein bis jetzt noch nicht näher untersuchtes schwerflüchtiges Oel.

Anders verhält es sich beim Erhitzen von Acetamid mit Bittermandelöl. Es entsteht hierbei ein krystallinischer, in Wasser schwer löslicher Körper, der indessen nicht etwa,

---

*) Diese Annalen, Suppl.-Bd. V, 82.

wie man erwarten konnte, *Cinnamid* war, sondern ein eigenthümlicher neuer Körper, dessen Untersuchung mir durch Herrn Prof. Strecker übertragen wurde.

Benzylendiacetimid. — Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt leicht in folgender Weise. Man vermischt Bittermandelöl (ich wendete rohes blausäurehaltiges Oel an) und Acetamid zu ungefähr gleichen Gewichtstheilen in einer Retorte, deren Hals mit einem gebogenen Gasleitungsrohr verbunden ist, und erhitzt über der Lampe zum Kochen. Es gehen hierbei Wasser, Blausäure und eine geringe Menge eines leichten, auf dem Wasser schwimmenden Oels über, während die Dämpfe des weniger flüchtigen Bittermandelöls gröfstentheils wieder in die Retorte verdichtet zurückfliefsen. Hat man in dieser Weise das Sieden einige Stunden lang unterhalten, und läfst hierauf erkalten, so erstarrt der Rückstand in der Retorte zu einer gelblichen krystallinischen Masse. Man entzieht dieser durch Behandlung mit Aether das noch vorhandene Bittermandelöl, löst dann den Rückstand in kochendem Wasser auf und erhält beim Erkalten *) eine Masse von feinen weifsen Krystallnadeln, die man zur Reinigung nochmals aus kochendem Wasser umkrystallisiren kann.

Die so erhaltene Verbindung stellt haarfeine seideglänzende Krystalle dar, die äufserst voluminös, beim Trocknen an der Luft zu einer verfilzten Masse zusammengehen. Kaltes Wasser löst nur wenig davon, aber in kochendem Wasser und in Weingeist sind sie leicht löslich; auch in Aether sind sie schwer löslich.

Sie schmelzen beim Erhitzen und die Flüssigkeit erstarrt wieder krystallinisch. Sie enthalten kein Krystallwasser.

---

*) Die erste Mutterlauge der Krystalle gab stets auf Zusatz von Ammoniak einen weifsen flockigen Niederschlag in geringer Menge. Seinen Eigenschaften nach scheint er *Amarin* zu sein.

I. 0,289 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,682 Kohlensäure und 0,184 Wasser.

II. 0,291 Grm. gaben 0,684 Kohlensäure und 0,198 Wasser.

III. 0,3090 Grm. gaben 0,7242 Kohlensäure und 0,192 Wasser.

IV. 0,2790 Grm. Substanz hinterliefsen bei wiederholtem Eindampfen mit Salzsäure 0,1436 Salmiak, entsprechend 13,4 pC. Stickstoff.

V. 0,432 Grm. Substanz gaben mit Natronkalk erhitzt u. s. w. 0,957 Platinsalmiak, entsprechend 13,9 pC. Stickstoff.

Diese Analysen führen zu der Formel $C_{11}H_{14}N_2O_2$, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Atome	Berechnet		Gefunden				
				I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	11	132	64,08	64,3	64,0	64,0	—	—
Wasserstoff	14	14	6,79	7,0	7,5	6,9	—	—
Stickstoff	2	28	13,59	—	—	—	13,4	13,9
Sauerstoff	2	32	15,54	—	—	—	—	—
		206	100,00.					

Es leitet sich hiernach für die Bildung der Verbindung folgende Gleichung ab :

$$C_7H_6O + 2\,C_2H_5NO = C_{11}H_{14}N_2O_2 + H_2O.$$

Bittermandelöl — Acetamid — Benzylendiacetimid.

Als characteristische chemische Eigenschaft ist ihre leichte Zersetzbarkeit durch die Einwirkung wasserhaltiger Säuren zu erwähnen. Erwärmt man ihre wässerige Lösung mit verdünnter Salzsäure, so trübt sie sich unter Abscheidung von Bittermandelöl; wahrscheinlich entsteht hierbei auch Acetamid, welches inzwischen beim Verdunsten der sauren Lösung in Essigsäure und Ammoniak übergeht. Beim Eindampfen im Wasserbad hinterbleibt reiner Salmiak (vgl. Analyse IV oben).

Kalilauge ist dagegen ohne Einwirkung auf die Verbindung; man kann sie mit starker Kalilauge lange kochen, ohne dafs Ammoniak entwickelt wird. Beim Erkalten krystallisirt stets wieder die unveränderte Substanz aus. Auch durch Natriumamalgam erleidet sie in neutraler und alkalischer Lösung keine Veränderung.

In ersterer Beziehung gleicht sie dem Hydrobenzamid, welches durch Säuren leicht unter Abscheidung von Bittermandelöl zerlegbar ist. Alkalien verwandeln dagegen das Hydrobenzamid in das isomere Amarin.

Benzylendibutyrimid. — Eine analoge Verbindung von Bittermandelöl und Butyramid hat Herr Prof. Strecker dargestellt und mir darüber Folgendes mitgetheilt.

Erhitzt man Butyramid mit rohem Bittermandelöl, so geht Wasser und ein darauf schwimmendes leichtes Oel in geringer Menge über. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten krystallinisch; kocht man denselben mit Wasser, filtrirt von dem ungelöst bleibenden Theil und läfst erkalten, so scheidet sich ein weifser Körper in feinen Krystallnadeln ab. Diese sind in kaltem Wasser fast unlöslich, aber selbst in kochendem Wasser nur schwer löslich. Reichlich werden sie von Weingeist und ziemlich leicht von Aether gelöst.

I. 0,2114 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,5342 Kohlensäure und 0,1630 Wasser.

II. 0,314 Grm. Substanz von anderer Bereitung gaben 0,7870 Kohlensäure und 0,2375 Wasser.

III. 0,2500 Grm. gaben nach dem Erhitzen mit Natronkalk 0,185 Platin, entsprechend 12,04 pC. Stickstoff.

Die Analysen führen zu der Formel $C_{15}H_{22}N_2O_2$, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Atome	Berechnet		Gefunden		
				I.	II.	III.
Kohlenstoff	15	180	68,70	68,91	68,3	—
Wasserstoff	22	22	8,39	8,56	8,4	—
Stickstoff	2	28	10,69	—	—	10,5
Sauerstoff	2	32	12,22	—	—	—
		262	100,00.			

Benzylendibenzimid. — Auch das Benzamid vereinigt sich mit Bittermandelöl unter ähnlichen Verhältnissen. Erhitzt man gleiche Theile Bittermandelöl und Benzamid über freiem Feuer zum Kochen, wobei der Apparat das Zurückfliefsen

der condensirten Dämpfe gestattet, und läfst nach mehrstündigem Erhitzen erkalten, so erstarrt die Masse beim Erkalten krystallinisch. Man behandelt sie mit Aether zur Entfernung des noch vorhandenen Bittermandelöls und krystallisirt den Rückstand aus kochendem Weingeist um. Beim Erkalten krystallisirt die Verbindung in langen seideglänzenden farblosen Nadeln aus. Sie ist selbst in kochendem Wasser unlöslich, in Aether sehr wenig löslich; kochender Weingeist löst sie ziemlich gut, aber beim Erkalten scheidet sich fast alles Gelöste ab.

Beim Erhitzen schmilzt die Verbindung bei 197° C.

Die Analyse der lufttrockenen Krystalle ergab folgendes Resultat :

0,2823 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,797 Kohlensäure und 0,144 Wasser.

0,345 Grm. Substanz gaben nach dem Erhitzen mit Natronkalk 0,4818 Platinsalmiak, entsprechend 8,75 pC. Stickstoff.

Ich leite hieraus die Formel

$$C_{21}H_{18}N_2O_2 = C_7H_6O + 2\,C_7H_7NO - H_2O$$

ab, welche sich in folgender Weise mit den gefundenen Werthen vergleicht :

	Atome	Berechnet		Gefunden
Kohlenstoff	21	252	76,37	76,9
Wasserstoff	18	18	5,45	5,6
Stickstoff	2	28	8,48	8,7
Sauerstoff	2	32	9,70	—
		330	100,00.	

Die Substanz löst sich in verdünnter Salzsäure auf und besitzt daher basische Eigenschaften; doch scheidet sich schon beim gelinden Erwärmen Bittermandelöl ab., während Benzamid gelöst bleibt.

Verbindungen von ähnlichen Eigenschaften sind in dem hiesigen Laboratorium schon verschiedene dargestellt, wie

z. B. die Verbindungen von Anisylaldehyd mit Acetamid und Benzamid von Dr. Schuster *).

Ohne Zweifel lassen sich wenigstens aus den Aldehyden der aromatischen Säuren und primären Amiden solche Verbindungen stets darstellen. Dagegen sind die Acetone ohne Einwirkung auf Amide; wenigstens kann ich angeben, dafs beim Erhitzen einer Mischung von Aceton und Acetamid in zugeschmolzenen Röhren auf 160° keine Verbindung derselben stattfindet.

Constitution dieser Verbindungen. — Die im Vorhergehenden beschriebenen Verbindungen entstehen aus dem Aldehyd der Benzoësäure durch Hinzutreten von 2 Moleculen primärer Amide, wobei 1 Molecul Wasser abgeschieden wird.

Versucht man hiernach die Constitutionsformel derselben herzuleiten, so ist zunächst zu berücksichtigen, dafs der Sauerstoff des Bittermandelöls leichter als der der Säureamide austritt, dafs wir dagegen mit Wahrscheinlichkeit annehmen dürfen, dafs der Amidwasserstoff mit diesem Sauerstoff verbunden als Wasser austritt. Man kann daher folgende Constitutionsformel für die Acetamidverbindungen annehmen :

$$C_6H_5 . CHO + \begin{cases} NH_2 . CO . CH_3 \\ NH_2 . CO . CH_3 \end{cases} = C_6H_5 . CH \begin{cases} NH . CO . CH_3 \\ NH . CO . CH_3 \end{cases} + H_2O$$

Benzoëaldehyd   2 Mol. Acetamid   Benzylendiacetimid.

Das Bittermandelöl verhält sich bekanntlich gegen Ammoniak in ähnlicher, aber doch wesentlich abweichender Weise, indem der Sauerstoff von 3 Mol. Bittermandelöl mit dem Wasserstoff von 2 Mol. Ammoniak sich zu Wasser verbindet :

$$3 C_6H_5 . CHO + 2 NH_3 = (C_6H_5 . CH)_3N_2 + 3 H_2O.$$

Bittermandelöl   Hydrobenzamid.

Enthält dagegen das Ammoniakmolecul 1 Aeq. eines organischen Radicals, so findet, wie die Versuche von Lau-

*) Inauguraldissertation, Tübingen 1868; vgl. die folgende Abhandl.

rent und Gerhardt gezeigt haben, zwar auch Abscheidung des Sauerstoffs im Aldehyd statt, aber das Verhältnifs ist wieder ein anderes :

$$C_6H_5 . CHO + NH_2 . C_6H_5 = C_6H_5 . CH . N . C_6H_5 + H_2O.$$

Bittermandelöl Phenylamin Benzoylanilid.

Schiff *) verdoppelt diese Formel und nennt die Verbindung *Ditoluylendiphenamin.*

Dagegen sind die von Schiff dargestellten Verbindungen der Aldehyde der Fettsäuren mit Anilin, zum Theil wenigstens, den von mir beschriebenen Verbindungen durchaus analog gebildet; z. B.

$$CH_3 . CHO + 2(NH_2 . C_6H_5) = CH_3 . CH\begin{cases} NH . C_6H_5 \\ NH . C_6H_5 \end{cases} + H_2O.$$

Aldehyd Phenylamin Aethyliden-diphenamin.

Die von Schiff dargestellten Verbindungen besitzen indessen noch, wie das Anilin, basische Eigenschaften, während diese den aus den neutralen Säureamiden dargestellten Verbindungen wesentlich fehlen.

Zersetzung des Benzylendiacetimids in der Wärme. — Das Benzylendiacetimid läfst sich ohne Veränderung bis zu 200° erhitzen; in höherer Temperatur geräth es ins Sieden und entwickelt Dämpfe, die sich beim Erkalten krystallinisch verdichten.

Zuerst tritt wesentlich Acetamid auf; dann aber folgen, wenn die Temperatur beträchtlich erhöht wird, ölartige Körper, die in der Kälte nicht erstarren, und zuletzt, nachdem die Temperatur den Siedepunkt des Quecksilbers übersteigt, tritt wieder ein krystallinisches Product auf. Letzteres ist ein Gemenge einer in Weingeist leicht löslichen Base, die ich nicht näher untersucht habe, und von *Lophin.* Durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist habe ich letzteres

---

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. III, 353.

rein dargestellt und nicht nur in den Eigenschaften mit dem aus Hydrobenzamid oder Amarin dargestellten Lophin übereinstimmend gefunden, sondern ich kann auch einen quantitativen Versuch zur Bestätigung anführen.

Das aus Benzylendiacetimid dargestellte Lophin habe ich in das Platindoppelsalz verwandelt, und erhielt nach dem Trocknen bei 100° von 0,3755 Grm. desselben, nach dem Glühen an der Luft, 0,0740 Grm. Platin oder 19,7 pC. Platin. Nach der Formel $C_{21}H_{16}N_2 . HCl . PtCl_2$ berechnet sich der Platingehalt ebenso zu 19,7 pC.

Die Zersetzung ist jedenfalls eine complicirte, und ich bin gegenwärtig nicht im Stand, dieselbe durch eine Zersetzungsgleichung auszudrücken.

Ueber einige Verbindungen des Anisylaldehyds mit neutralen Amiden;

von Dr. *Adolf Schuster.*

Herr Prof. Strecker hat vor einiger Zeit die Beobachtung gemacht, dafs die Aldehyde mit neutralen Amiden beim Erwärmen unter Austreten von Wasser sich vereinigen, und dafs die entstehenden Producte sich im Allgemeinen durch ihre leichte Krystallisirbarkeit auszeichnen. Er übertrug mir darauf die Untersuchung der in dieser Weise aus dem Anisylaldehyd (anisyligen Säure) darzustellenden Körper, deren Resultate ich in Folgendem mittheile.

Zunächst brachte ich Acetamid und Anisylaldehyd zu gleichen Moleculen zusammen, und erhitzte die Mischung im Paraffinbade bei 180 bis 200° C. längere Zeit. Die Masse schmolz erst zusammen, färbte sich rothgelb, und es traten

Wassertropfen am Rande des Gefäfses auf; beim Erkalten der Flüssigkeit erstarrte dieselbe gröfstentheils krystallinisch, aber es blieb ein Theil unveränderten Anisylaldehyds. Darauf bereitete ich eine Mischung von einem Molecul Anisylaldehyd mit 2 Mol. Acetamid und setzte die Mischung auf's Neue längere Zeit im Paraffinbade einer Temperatur von 120 bis 180° aus. Beim Erkalten war das Ganze zu einer krystallinischen gelben Masse erstarrt. Um sowohl unverbundenen Aldehyd als Acetamid daraus zu entfernen, vertheilte ich die Masse in Aether — der sich dabei noch immer stark färbte — filtrirte dann den krystallinischen Rückstand ab, den ich auf dem Filter noch mit Aether nachwusch, bis er ziemlich weifs erschien; er war in heifsem Wasser löslich, wenn auch schwer, und schofs beim Erkalten in warzenförmigen nadeligen Krystallbüscheln an. Die einzelnen Krystalle sind feine weifse glänzende Nadeln, in Alkohol und Aether unlöslich; ihre wässerige Lösung ist durch Alkohol fällbar. Die Krystalle schmelzen bei 180° und haben kein Krystallwasser.

Zur Ermittelung ihrer Zusammensetzung trocknete ich dieselben, fein gepulvert, im Luftbade bei 100°, und unterzog die Substanz der Elementaranalyse.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegtem Kupfer ergaben sich folgende Resultate :

I. 0,3363 Grm. Substanz gaben 0,7505 Kohlensäure und 0,2185 Wasser.

II. 0,3150 Grm. gaben 0,7078 Kohlensäure und 0,1720 Wasser.

III. 0,4051 Grm. gaben 0,9065 Kohlensäure und 0,1720 Wasser.

IV. 0,275 Grm. gaben 0,6151 Kohlensäure und 0,1670 Wasser.

0,4380 Grm. Substanz gaben bei Verbrennung mit Natronkalk 0,7603 Platinsalmiak, entsprechend 0,0477 Stickstoff.

In Procenten stellen sich die Zahlen zu :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	60,87	61,25	61,03	61,01
Wasserstoff	7,22	6,6	6,8	6,74
Stickstoff	10,89	—	—	—

Aus diesen Analysen läfst sich die Formel $C_{12}H_{16}N_2O_3$ ableiten, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Berechnet		Gefunden im Mittel
C_{12}	144	61,01	61,04
H_{16}	16	6,78	6,84
N_2	28	11,86	10,89
O_3	48	20,34	21,23
		100,00	100,00.

Es ist mithin 1 Mol. Anisylaldehyd mit 2 Mol. Acetamid in Verbindung getreten, unter Austritt von 1 Mol. Wasser.

Nachdem nun obiger Versuch gelungen war, liefs ich auch Benzamid auf Anisylaldehyd einwirken, um zugleich eine Analogie für die Zusammensetzung obiger Verbindung zu erhalten.

Zu diesem Zweck verfuhr ich ganz wie bei dem vorigen Körper, erhitzte Anisylaldehyd und Benzamid im Verhältnifs von 1 zu 2 Moleculen, oder von 136 : 242 Gewichtstheilen, und erhielt auch hier nach dem Behandeln der beim Erkalten krystallinisch erstarrten Masse mit Aether einen Körper, der ungleich dem ersten in Wasser unlöslich, wohl aber in kochendem Weingeist löslich ist. Es war mithin leicht, ihn durch Behandeln mit Aether zunächst und dann mit kochendem Wasser frei von Aldehyd und Benzamid zu erhalten.

Aus der weingeistigen Lösung, die durch Wasser gefällt wird, krystallisirt er in feinen weifsen glänzenden Krystallnadeln, die bei 192° C. schmelzen.

Ich trocknete die gepulverte Substanz im Luftbade bei 100° und unterwarf sie der Verbrennung mit frisch geglühtem chromsaurem Bleioxyd unter Vorlegen von Kupferdrehspähnen.

I. 0,244 Grm. Substanz gaben 0,6547 Kohlensäure und 0,13437 Wasser.

II. 0,452 Grm. gaben 0,72146 Kohlensäure und 0,2477 Wasser.

Bei der Stickstoffbestimmung mit Natronkalk erhielt ich von 0,2802 Grm. Substanz 0,3511 Platinsalmiak, mithin 0,021155 Stickstoff.

In Procenten geben diese Analysen folgende Werthe :

	I.	II.
Kohlenstoff	73,30	73,29
Wasserstoff	6,11	6,08
Stickstoff	7,55	—

Auch hieraus läfst sich die dem vorigen Körper analoge Formel $C_{22}H_{20}O_3N_2$ ableiten.

	Berechnet		Gefunden im Mittel
C_{22}	264	73,33	73,30
H_{20}	20	5,56	6,09
N_2	28	7,78	7,55
O_3	48	13,33	13,06
	360	100,00	100,00.

Beide Körper besitzen gemeinschaftlich die Eigenschaft, durch Salzsäure unter Abscheidung des Aldehyds zerlegt zu werden; Alkalien greifen sie dagegen selbst beim Kochen nicht an.

Die Constitution dieser Verbindungen ist ohne Zweifel analog der der entsprechenden Amidverbindungen, und ich drücke daher die der Acetamidverbindung durch das Schema :

$$(OCH_3)C_6H_4 . CH\langle\begin{matrix}NH . C_2H_3O \\ NH . C_2H_3O\end{matrix}$$

aus.

Ueber Chlorcumarin;

von Dr. *Hermann Bäsecke.*

Durch Einwirkung von Natriumsalicylwasserstoff auf Essigsäureanhydrid erhielt Perkin *) einen mit dem Cumarin aus Tonkabohnen in Zusammensetzung und allen Eigenschaften völlig übereinstimmenden Körper, und durch Einwirkung der Anhydride verschiedener anderer fetten Säuren auf Natriumsalicylwasserstoff eine homologe Reihe von Cumarinen, die er nach dem Namen des zu ihrer Darstellung verwendeten Säureanhydrides bezeichnet und von denen er das Buttersäurecumarin und das Valeriansäurecumarin untersucht hat.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Strecker versuchte ich nun, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chlornatriumsalicylwasserstoff ein Chlorcumarin darzustellen, und theile die Resultate meiner Untersuchungen im Folgenden mit.

Darstellung des Chlorsalicylwasserstoffs und des Natriumchlorsalicylwasserstoffs. — Der zur Anwendung gebrachte Salicylwasserstoff war aus Salicin durch Oxydation mittelst Schwefelsäure und dichromsauren Kaliums dargestellt. Um ihn in Chlorsalicylwasserstoff zu verwandeln, leitet man entweder trockenes Chlorgas in den trockenen Salicylwasserstoff, oder man leitet das Chlor einfach in die bei der Bereitung des Salicylwasserstoffs erhaltenen Destillate, wobei der Chlorsalicylwasserstoff wegen seiner Unlöslichkeit in kaltem Wasser ausfällt. Beide Bereitungsweisen wurden angewendet und gaben befriedigende Resultate; bei ersterer mufs man sich hüten, ein zu enges Gasleitungsrohr anzuwenden, da dasselbe leicht durch die sich abscheidenden Krystalle des Chlorsalicylwasserstoffs verstopft wird. Bei beiden Methoden

---

*) Journal of the Chemical Society, new series, VI, 53 und diese Annalen CXLVII, 229.

bildet sich leicht etwas Dichlorsalicylwasserstoff, der jedoch beim Umkrystallisiren in der Mutterlauge seiner Unkrystallisirbarkeit wegen zurückbleibt. Der erhaltene Chlorsalicylwasserstoff wurde nach dem Auswaschen mit Wasser, um anhängende Salzsäure zu entfernen, in heifsem Weingeist gelöst und zur Krystallisation hingestellt. Die erhaltenen Krystalle waren gelblich-weifse, etwas glänzende Täfelchen von eigenthümlichem, nicht gerade unangenehmem aromatischem Geruch und bitterlich kratzendem Geschmack.

Zur Darstellung der Natriumverbindung wurde der Chlorsalicylwasserstoff in wenig heifsem Weingeist gelöst und der Lösung eine äquivalente Menge weingeistiger Natronlösung zugesetzt; es bildeten sich sogleich strahlig sternförmige gelbliche Krystallgruppen und die Flüssigkeit färbte sich dunkler. Die erhaltenen Krystalle über Schwefelsäure getrocknet bildeten eine gelblich-graue filzige Krystallmasse.

Darstellung des Chlorcumarins. — Der Chlornatriumsalicylwasserstoff wurde in einer Retorte mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Essigsäureanhydrid übergossen, um eine innigere Mischung beider Körper hervorzubringen, da die Natriumverbindung sehr leicht und locker war. Die Masse erhitzte sich etwas und nahm eine dunklere Farbe an; sie wurde einige Minuten bei aufwärts gerichtetem Retortenhalse gekocht und dann in kaltes Wasser gegossen, worin sie bald zu einer grauen bis graubraunen Masse erstarrte. Bis zu diesem Punkte war nach dem von Perkin *) angegebenen Verfahren gehandelt. Der so erhaltene Körper wurde nun nicht, wie Perkin gethan, destillirt, sondern nach dem Auswaschen mit etwas Wasser in kochendem Weingeist gelöst und die Lösung zur Krystallisation hingestellt; es schieden sich gelbliche Krystallblättchen ab, die aber

*) Diese Annalen CXLVII, 230.

ihren Eigenschaften und der Analyse nach nur Chlorsalicylwasserstoff waren.

Da es auf diese Weise nicht gelungen war, das Chlorcumarin zu erhalten, so wurden weitere Schritte zur Darstellung desselben gethan. Eine neue Portion von Chlornatriumsalicylwasserstoff wurde der Einwirkung von Essigsäureanhydrid unterworfen, und die Masse, nachdem sie einige Minuten gekocht, ohne Weiteres destillirt. Der Inhalt der Retorte wurde flüssig und nahm eine dunkle Farbe an; Anfangs destillirte etwas Essigsäurehydrat und Essigsäureanhydrid über, dann erstarrte das Uebergehende im Retortenhalse krystallinisch; die Vorlage wurde nun gewechselt und so lange destillirt, bis der Inhalt der Retorte in eine schwarze lockere Masse verwandelt war und Zersetzungsproducte des gebildeten essigsauren Natriums aufzutreten begannen. Das erhaltene krystallinische Destillat war von weifslicher Farbe; es wurde in kochendem Weingeist gelöst, in welchem es sich seiner dichten Beschaffenheit wegen nicht sehr leicht löste. Aus der weingeistigen Lösung schossen weifse Krystallnadeln an, die nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur eine weifse filzige seideglänzende Masse darstellten.

Die Krystalle waren in Ammoniakflüssigkeit in der Kälte nur zum geringen Theil, beim Erhitzen gänzlich löslich; ehe sie jedoch weiter untersucht wurden, wurde eine Elementaranalyse angestellt, um festzustellen, ob die Krystalle wirklich Chlorcumarin seien.

I. 0,3015 Grm. derselben mit chromsaurem Blei und Kupferoxyd verbrannt gaben 0,649 Kohlensäure und 0,0835 Wasser.

Die Krystalle schienen der Analyse zufolge nicht rein zu sein, und ich versuchte nun, sie auf irgend eine Weise zu reinigen. Zu diesem Zwecke wurden die Krystalle mit Wasser in eine Retorte gebracht und destillirt, um den mit

Wasserdämpfen leicht flüchtigen Chlorsalicylwasserstoff von dem Chlorcumarin zu trennen. Letzteres verflüchtigte sich allerdings ebenfalls etwas mit. Nachdem auf diese Weise ein Theil mit den Wasserdämpfen übergegangen war, wurde das Zurückbleibende aus Weingeist umkrystallisirt und getrocknet.

II. 0,2545 Grm. gaben mit chromsaurem Blei und Kupferoxyd verbrannt 0,5555 Kohlensäure und 0,0795 Wasser.

0,1836 Grm. gaben 0,1452 Chlorsilber.

Die Analysen stimmen mit der Formel des Chlorcumarins $C_9H_5ClO_2$ überein.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_9	108,0	59,83	58,70	59,52
H_5	5,0	2,77	3,05	3,46
Cl	35,5	19,66	—	19,55
O_2	32,0	17,74	—	17,47
	180,5	100,00		100,00.

Das Chlorcumarin ist in kaltem Wasser kaum löslich, dagegen merklich in kochendem Wasser; mit den Wasserdämpfen ist es etwas flüchtig; beim Erkalten des Wassers krystallisirt es in undeutlichen flockenförmigen Krystallen. Von kaltem Weingeist, sowie von kaltem Aether wird es wenig, dagegen von den heifsen genannten Flüssigkeiten reichlich gelöst, besonders vom Aether. Benzol löst das Chlorcumarin schon in der Kälte in sehr reichlicher Menge, noch beträchtlicher beim Erwärmen; Schwefelkohlenstoff verhält sich ähnlich. Aus allen diesen Flüssigkeiten scheidet es sich beim Erkalten in mehr oder minder ausgebildeten Krystallen ab. In offenen Gefäfsen erhitzt sublimirt das Chlorcumarin schon vor seinem Schmelzpunkte, der zu 162° C. bestimmt wurde, während das Cumarin nach Perkin *)

*) Diese Annalen CXLVII, 232.

schon zwischen 67 und 67,5° C. schmilzt; Buchner und Delalande *) geben 50° C. an. Den Siedepunkt konnte ich der geringen Menge wegen nicht bestimmen, doch scheint er ziemlich hoch zu liegen. Von Kalilauge wird das Chlorcumarin in der Kälte nur sehr langsam, schneller beim Erwärmen zu einer gelblichen Flüssigkeit gelöst, die auf Zusatz von Säuren das Chlorcumarin wieder unverändert fallen läfst. Erst nach längerem Kochen mit starker Kalilauge wird es schwierig in Chlorcumarsäure verwandelt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet das Chlorcumarin eine, Anfangs schön dunkelrothe, später bräunliche Schmelze und verwandelt sich dabei in Chlorsalicylsäure. In Ammoniakflüssigkeit ist das Chlorcumarin unlöslich, seine wässerige Lösung wird durch Eisenchloridlösung nicht violett, sondern nur gelblich gefärbt.

Perkin **) giebt folgende Erklärung der Synthese des Cumarins.

Die Reaction geht in zwei getrennten Phasen vor sich; zuerst entsteht Acetosalicylwasserstoff nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Natriumsalicylwasserstoff}}{\begin{matrix} COH \\ | \\ C_6H_4ONa \end{matrix}} + \underset{\text{Essigsäureanhydrid}}{\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acetosalicylwasserstoff}}{\begin{matrix} COH \\ | \\ C_6H_4O\,.\,C_2H_3O \end{matrix}} + \underset{\text{Essigsaures Natrium.}}{\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Na \end{matrix}\right\}O}$$

In der zweiten Phase, welche beim Erhitzen des durch Wasser ausgefällten Oeles erfolgt, verliert der Benzolkern ein Atom Wasserstoff, ebenso der aldehydische Theil COH, während der Sauerstoff von dem Oxybenzol abgegeben wird, wie folgende Formulirung zeigt :

$$\underset{\text{Acetosalicylwasserstoff}}{\left\{\begin{matrix} COH \\ | \\ C_6H_4O\,.\,C_2H_3O \end{matrix}\right.} = \underset{\text{Cumarin.}}{\left\{\begin{matrix} CO \\ | \\ C_6H_3\,.\,C_2H_3O \end{matrix}\right.} + H_2O$$

---

*) Diese Annalen XLV, 332.

**) Daselbst CXLVII, 238.

Perkin nimmt ferner an, dafs bei dem Uebergang des Cumarins in Cumarsäure der Benzolkern sich mit dem Wasser verbinde, und giebt hiernach der Cumarsäure die Formel :

$$\begin{array}{l} CO \\ | \\ C_6H_4 . OH \\ | \\ C_2H_3O. \end{array}$$

Diese Formel ist aber durchaus unannehmbar, weil sie voraussetzt, dafs der Benzolkern (C_6H_4) zugleich CO, OH und C_2H_3O zu binden vermöge, was in Widerspruch steht mit allen an den gut bekannten Benzolderivaten gemachten Erfahrungen. Zwar läfst sich immerhin unter Zugrundelegung der Perkin'schen Cumarinformel für die Cumarsäure die Formel $\begin{array}{l} CO . OH \\ | \\ C_6H_4 . C_2H_3O \end{array}$ ableiten, aber dieser Formel zufolge müfste man bei der Spaltung der Cumarsäure mit Kalihydrat die Bildung von Benzoësäure und Essigsäure erwarten :

$$\underset{\text{Cumarsäure}}{\begin{array}{l} CO . OH \\ | \\ C_6H_4 . C_2H_3O \end{array}} + H_2O = \underset{\text{Benzoësäure}}{\begin{array}{l} CO . OH \\ | \\ C_6H_5 \end{array}} + \underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_3O . OH.}$$

Es treten aber hierbei Salicylsäure und Essigsäure auf, und man hat daher wohl der Cumarsäure eine der Zimmtsäure analoge Constitutionsformel zu geben, um so mehr, da auch noch in mehrfacher anderer Beziehung die Cumarsäure mit der Zimmtsäure Analogieen zeigt. So vereinigen sich beide direct mit zwei Atomen Wasserstoff im statu nascendi, erstere zu Hydrocumarsäure, letztere zu Phenylpropionsäure.

Die Constitution der Zimmtsäure ist jetzt wohl als entschieden festgestellt zu betrachten und durch folgendes Schema auszudrücken :

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CO . OH. \end{array}$$

Nehmen wir nun an, dafs die Cumarsäure sich davon durch Vertretung von H im Benzolkern durch Hydroxyl ableitet, so erhalten wir als Constitutionsformel der Cumarsäure :

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . OH \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CO . OH. \end{array}$$

Die Cumarsäure entsteht aus dem Cumarin durch Aufnahme von einem Molecul Wasser, und wir gelangen daher zu der Constitutionsformel des Cumarins, indem wir aus der Cumarsäure OH und H wegnehmen. Dafs das OH dem Carboxyl (CO . OH) entzogen werden mufs, ist unzweifelhaft, da das Cumarin keine Säure ist; dagegen bleibt es unbestimmt, wo das weitere Wasserstoffatom austritt. Es bleiben hier nur zwei Fälle denkbar, welche wir durch folgende Schemata kurz bezeichnen; Cumarin :

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . OH \\ | \\ CH \\ \| \\ C \\ \| \\ CO \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH - C_6H_4 \\ \| \\ CH - CO \end{array} \!\!> O$$

Ersterer Formel zufolge wäre das Cumarin ein complicirtes *Phenol*, nach letzterer ein *Anhydrid*. Da das Cumarin in Kalilauge löslich ist und aus diesen Lösungen durch Zusatz von Säure wieder unverändert erhalten werden kann, in Ammoniak aber unlöslich ist, zeigt es allerdings mehr Aehnlichkeit mit den Phenolen, als mit den Anhydriden, und es scheint daher erstere Constitutionsformel vorzuziehen. Von dem Vorgang bei der Synthese des Cumarins mache ich mir daher folgende Vorstellung :

Natriumsalicylaldehyd und Essigsäureanhydrid bilden beim Erhitzen zuerst Natriumcumarin, Wasser und Essigsäure :

$$\begin{matrix} C_6H_4 . ONa \\ | \\ CHO \end{matrix} + \left.\begin{matrix} CO . CH_3 \\ \\ CO . CH_3 \end{matrix}\right\} O = \begin{matrix} C_6H_4 . ONa \\ | \\ CH = C = CO \end{matrix} + CO . CH_3 . OH + H_2O.$$

Natriumsalicylaldehyd — Essigsäureanhydrid. — Natriumcumarin — Essigsäure.

Die Essigsäure wirkt dann aber auf das Natriumcumarin ein, unter Bildung von essigsaurem Natrium und Cumarin.

Zu Gunsten ersterer Formel kann auch noch der Umstand angeführt werden, dafs das Cumarin mit der Hydrocumarsäure eine leicht zersetzbare Verbindung bildet, die im Steinklee (Melilotus officinalis Willd.) enthalten ist. Nach den Versuchen Zwenger's *) ist ihre Formel $C_{18}H_{16}O_5$, und sie zerfällt schon beim Uebergiefsen mit Ammoniak in Cumarin und Hydrocumarsäure (Melilotsäure). Nach der von mir angenommenen Constitutionsformel des Cumarins kann man ihr folgende Structurformel geben :

$$\begin{matrix} C_6H_4 . OH & & & & C_6H_4 . OH \\ | & & & & | \\ CH_2 & & & & CH \\ | & & & & \| \\ CH_2 & & & & C \\ | & & & & \| \\ CO & - & O - O & - & CH, \end{matrix}$$

welche der Verbindung des Chinons mit seinem Reductionsproduct (Hydrochinon) entspricht :

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} OH\ OH \\ O - O \end{matrix} \right\rangle C_6H_4$$

Chinhydron.

Perkin **) hat zwar später gezeigt, dafs bei längerer Berührung von Natriumsalicylwasserstoff mit Essigsäureanhydrid in ätherischer Lösung Acetosalicylwasserstoff entsteht, wie er bei der Cumarinbildung annimmt; aber zugleich gefunden, dafs diese Verbindung ohne wesentliche Verände-

---

*) Diese Annalen CXXVI, 261.

**) Daselbst CXLVIII, 203.

rung bei etwa 253° siedet und mithin nicht der Körper sein kann, bei dessen Destillation das Cumarin entsteht.

Perkin hat ferner gezeigt, dafs der Acetosalicylwasserstoff dagegen Cumarin bildet, wenn er mit essigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid über freiem Feuer erhitzt wird. Der Einflufs, den das essigsaure Natrium hierbei äufsert, ist wohl wesentlich auf die Möglichkeit, eine höhere Temperatur zu erreichen, gegründet, indem das Essigsäureanhydrid für sich bei 137° siedet, aber mit dem essigsauren Natrium sich zu einer nicht flüchtigen Verbindung vereinigt.

Die Natur des bei dem Eingiefsen der erhitzten Mischung von Natriumsalicylaldehyd und Essigsäureanhydrid in Wasser sich abscheidenden ölartigen Körpers ist nicht bekannt; meine Versuche haben jedoch gezeigt, dafs es für die Cumarinbildung keineswegs *nöthig* ist, die Mischung in Wasser zu giefsen, wenn es auch vielleicht für die Gröfse der Ausbeute von Vortheil sein mag. Ich erhitzte nämlich Natriumsalicylwasserstoff mit Essigsäureanhydrid in dem von Perkin angewendeten Verhältnifs über freiem Feuer und destillirte nach längerem Erhitzen die flüchtigen Producte ab. Es ging hierbei zuerst Essigsäurehydrat, dann Anhydrid, später Salicylaldehyd über, und erst bei gesteigerter Hitze trat Cumarin auf, welches durch Umkrystallisiren aus Weingeist rein erhalten wurde. Die Temperatur stieg dabei zuletzt so hoch, dafs das essigsaure Natrium zum Theil zersetzt wurde.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

68) Ueber Quecksilberdiphenyl;

von *Eugen Dreher* und *Robert Otto.*

Aufser dem Quecksilberdinaphtyl, welches der Eine von uns vor einiger Zeit zuerst dargestellt und beschrieben hat*), sind metallorganische Verbindungen aus der Gruppe der aromatischen Körper noch nicht näher gekannt. Wegen der Wichtigkeit, welche der Phenylwasserstoff und seine nächsten Abkömmlinge für die gesammten aromatischen Verbindungen besitzt, schien uns eine genauere Untersuchung des Quecksilberdiphenyls nicht ohne Interesse zu sein. Im Folgenden theilen wir die Resultate derselben mit.

Darstellung des Quecksilberdiphenyls. — Man erhält das Quecksilberdiphenyl wie die übrigen bekannten mercurorganischen Verbindungen durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Brombenzol, wobei es sich nach folgender Gleichung bildet :

$$2\,(C_6H_5Br) + Na_2Hg \text{ geben } {C_6H_5 \atop C_6H_5}\!\!>\!Hg + 2\,NaBr.$$

Das zu den Versuchen dienende Monobrombenzol war nach den Angaben Fittig's**) durch längeres Stehenlassen von einem Molecul Benzol (Siedepunkt 80 bis 82° C.) mit 2 At. Brom im zerstreuten Lichte, fractionirte Destillation des rohen Brombenzols nach Entfernung des Bromwasserstoffs und des aufserhalb der Reaction gebliebenen Broms u. s. w. gewonnen

*) Diese Annalen CXLVII, 164. Ueber das Quecksilbernaphtyl und einige Derivate des Naphtalins, von R. Otto und G. Möries.

**) Diese Annalen CXXI, 361.

worden. Es wurde der zwischen 140 und 160° siedende Antheil verwandt *).

Die Ueberführung des Brombenzols in Quecksilberdiphenyl gelingt leicht auf folgendem Wege.

Das mit dem gleichen Volumen zwischen 120 und 140° siedenden wasserfreien Steinkohlentheeröles vermischte Brombenzol wird mit einem Ueberschusse von teigigem (nicht zu viel Natrium enthaltendem) Amalgam beiläufig 12 bis 18 Stunden bis zum Sieden erhitzt, am Zweckmäfsigsten in einem Kolben, welcher in einem Oelbade steht und zum Zurückfliefsen der entweichenden Dämpfe sich am aufsteigenden Schenkel eines Kühlapparates befindet oder mit einer s. g. Steigeröhre versehen ist. Noch leichter geht die Zersetzung des Brombenzols vor sich, wenn man, wie Frankland und Duppa zuerst bei der Darstellung des Quecksilberäthyls u. s. w. empfahlen **), der Bromverbindung ungefähr $^1/_{10}$ ihres Gewichtes an Essigsäureäthyläther zufügt. Schon nach wenigen Stunden ist die Reaction beendigt; der Kolben enthält aufser metallischem Quecksilber und unlöslichem Bromnatrium Quecksilberdiphenyl, theilweise in Benzol und unzersetztem Essigäther gelöst. Man fügt, um dasselbe vollends zu lösen, noch etwas Benzol hinzu und filtrirt sodann siedend heifs die Quecksilberdiphenyllösung vom unlöslichen Bromnatrium u. s. w. — am Besten durch ein in einem sogenannten Wassertrichter erwärmtes Filter — ab. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich, wenn sie nicht zu verdünnt war, aus derselben ein Theil des Quecksilberdiphenyls in Krystallen ab. Die davon ablaufende Mutterlauge giebt, nachdem man das Benzol und Brombenzol durch Destillation bis auf 160°

---

*) Reines Monobrombenzol siedet nach Fittig's Angaben, wie auch wir bestätigen können, bei 154°.

**) Diese Annalen CXXX, 104.

entfernt hat, noch eine zweite reichliche, aber weniger reine Menge der Verbindung.

Man reinigt das Quecksilberdiphenyl durch Pressen zwischen Papier und wiederholtes Umkrystallisiren : anfangs, um einen braunen harzigen Körper zu entfernen, welcher der Verbindung hartnäckig anhängt, aus möglichst wenig heifsem Benzol, schliefslich aus absolutem Weingeist *).

Eigenschaften. — Das Quecksilberdiphenyl bildet aus heifser gesättigter Benzollösung angeschossen kleine weifse, glasglänzende, asbestartige, spröde Nadeln; aus verdünnter Lösung scheidet es sich in weifsen rhombischen Prismen ab, die häufig Zolllänge besitzen und büschelförmig vereinigt sind.

Am Lichte liegend werden die Krystalle gelb. Sie sind geruchlos, vollständig unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, schwieriger in Aether und siedendem Weingeist, wenig löslich in kaltem Alkohol. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 120°. In kleinen Mengen über ihren Schmelzpunkt erhitzt sublimirt

*) So weit uns bekannt ist, haben Frankland und Duppa für die interessante Eigenschaft des Essigäthers, die Bildung der organischen Quecksilberverbindungen aus den Alkoholjodüren und Natriumamalgam so augenfällig zu begünstigen, keine eigentliche Erklärung zu geben versucht. Er ist nach Beendigung der Reaction unzersetzt in der Lösung der Quecksilberverbindung enthalten. Dafs derselbe z. B. bei der Entstehung des Quecksilberdiphenyls als reines Lösungsmittel wirke, scheint uns nicht wohl annehmbar, weil schon eine sehr geringe Menge desselben, die gegenüber der grofsen Menge des entstehenden Quecksilberdiphenyls als Lösungsmittel gar nicht in Betracht kommen kann, den Bildungsact beschleunigt, und weil dann auch andere indifferente Flüssigkeiten, die, wie z. B. Benzol, noch bessere Lösungsmittel für Quecksilberdiphenyl sind, mindestens doch in eben dem Mafs den Procefs begünstigen müfsten, was nicht der Fall.

Nimmt man an, dafs bei Einwirkung von Natriumamalgam auf den Essigäther in der Gruppe C_2H_3O 2 Atome H durch Natrium substituirt werden, so liefse sich der Procefs durch folgende Gleichungen vielleicht erklären :

sie unzersetzt. Sie ist mit den Wasserdämpfen etwas flüchtig; für sich erhitzt siedet sie weit über 300° und destillirt unter theilweiser Zersetzung in Quecksilber, Benzol, Diphenyl und unter Abscheidung von Kohle über. (Siehe unten.)

Zur Analyse wurde die Verbindung über Schwefelsäure getrocknet.

1. Mit Essigäther bereitet: 0,2820 Grm. gaben 0,4165 CO_2, 0,0770 H_2O und 0,1580 Hg.
2. Ohne Essigäther bereitet: 0,3160 Grm. gaben 0,4620 CO_2 und 0,0830 H_2O.
3. 0,5530 Grm. gaben mit Kalk geglüht 0,3090 Hg.

Diefs entspricht der Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\rangle Hg$.

	Berechnet		Gefunden 1.	2.	3.
C_{12}	144	40,7	40,3	39,9	—
H_{10}	10	2,8	3,0	2,9	—
Hg	200	56,5	56,0	—	55,9
	354	100,0.			

Das Quecksilberdiphenyl ist in jüngster Zeit*) von Wurtz durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Chlorkohlensäureäther und Monobrombenzol, welche nach der Gleichung:

$$C_6H_5Br + CO\left\langle\begin{matrix}OC_2H_5\\Cl\end{matrix}\right. + Na_2 = NaCl + NaBr + C_6H_5\text{-}CO_2\text{-}C_2H_5$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\rangle O + Na_2Hg = \left.\begin{matrix}C_2HNa_2O\\C_2H_5\end{matrix}\right\rangle O + Hg + H_2;$$

$$2\,C_6H_5Br + 2\,H + Hg = (C_6H_5)_2Hg + 2\,BrH;$$

$$\left.\begin{matrix}C_2HNa_2O\\C_2H_5\end{matrix}\right\rangle O + 2\,BrH = 2\,NaBr + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\rangle O,$$

oder wenn man die Bildung eines Quecksilberwasserstoffs zuläfst:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\rangle O + Na_2Hg = \left.\begin{matrix}C_2HNa_2O\\C_2H_5\end{matrix}\right\rangle O + H_2Hg;$$

$$2\,C_6H_5Br + \left.\begin{matrix}C_2HNa_2O\\C_2H_5\end{matrix}\right\rangle O = 2\,NaBr + \left.\begin{matrix}C_2H(C_6H_5)_2O\\C_2H_5\end{matrix}\right\rangle;$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H(C_6H_5)_2O\\C_2H_5\end{matrix}\right\rangle + H_2Hg = (C_6H_5)_2Hg + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\rangle O.$$

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft II, 313; Zeitschrift für Chemie, N. F., V, 385.

sich unter Bildung von Benzoësäureäthyläther zersetzen, erhalten worden. Wurtz nimmt an, dafs die Verbindung als Zwischenglied bei der Reaction entsteht und dafs sich aus ihr bei Einwirkung des Kohlensäureäthers der Benzoësäureäther bildet.

Einwirkung von Salzsäure, Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure u. s. w. auf Quecksilberdiphenyl. — Leitet man über Quecksilberdiphenyl trockenes Salzsäuregas, so zersetzt sich dasselbe unter Wärmeentwickelung schnell in Benzol und Quecksilberchlorid. Das Benzol wurde an seinem Siedepunkte (82°) und sonstigen Eigenschaften erkannt. Die Reaction findet nach Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\rangle Hg + 2HCl = 2C_6H_6 + HgCl_2$$

statt. Eben so wirkt wässerige concentrirte Salzsäure; Jodwasserstoffsäure und mäfsig concentrirte Schwefelsäure bilden aufser Benzol Quecksilberjodid und schwefelsaures Quecksilber[oxyd]. In demselben Sinne wirken andere anorganische Säuren. Concentrirte oder rauchende Salpetersäure wirkt äufserst energisch ein; sie löst momentan das Quecksilberdiphenyl zu einer braunen Flüssigkeit auf, häufig unter reichlicher Abscheidung von Kohle, welche aufser salpetersaurem Quecksilber[oxyd] Nitroderivate des Benzols enthält. (Siehe unten.)

Auf die leichte Zersetzbarkeit des Quecksilberdiphenyls durch anorganische Säuren läfst sich ein Weg zur Bestimmung des Quecksilbers in demselben gründen.

Verhalten des Quecksilberdiphenyls bei höherer Temperatur. — Bei vorsichtigem Erhitzen des Quecksilberdiphenyls über seinen Schmelzpunkt läfst es sich unzersetzt verflüchtigen. Werden gröfsere Mengen von der Quecksilberverbindung rasch erhitzt, so destillirt es nur zum Theil ohne Zersetzung,

ein anderer Theil zerlegt sich in Kohle, Benzol, Diphenyl und Quecksilber. Eine vollständige Zerlegung des Quecksilberdiphenyls in die soeben erwähnten Producte findet statt, wenn man die Dämpfe desselben durch eine mit Bimssteinstückchen angefüllte, zum Glühen erhitzte Röhre hindurchleitet.

Eine $2^1/_2$ Fufs lange Röhre wurde an ihrem hinteren geschlossenen Ende mit einer Mischung von fein gepulvertem Bimsstein und Quecksilberdiphenyl, dann bis zum vorderen offenen Ende, an welchem zum Auffangen der Destillationsproducte eine tubulirte Vorlage angefügt war, mit Bimssteinstückchen angefüllt, und nachdem diese glühten, wie bei einer organischen Analyse das Quecksilberdiphenyl langsam verflüchtigt. In der Röhre schied sich Kohle ab, in der Vorlage sammelte sich eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, im Wesentlichem eine Auflösung von Diphenyl in Benzol. Durch gelindes Erwärmen derselben destillirte das Benzol ab, welches bei 82^0 siedete und leicht an seinem Geruch u. s. w. als solches kenntlich war. Das dann Bleibende konnte, von einer sehr geringen Menge eines harzigen Körpers (H) abgesehen, leicht mit Wasserdämpfen überdestillirt werden. Zu seiner weiteren Reinigung wurde das Uebergegangene aus Alkohol umkrystallisirt, dann über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

0,1350 Grm. gaben 0,4610 CO_2 und 0,0805 H_2O.

Hieraus ergiebt sich die Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}$ = Diphenyl.

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	144	93,5	93,1
H_{10}	10	6,5	6,6
	154	100,0.	

Der Schmelzpunkt der Verbindung lag bei 69°. Fittig giebt als Schmelzpunkt des reinen Diphenyls 70°,5 an. Aber trotz dieser kleinen Abweichung müssen wir, gestützt auf

die Analyse, bei welcher besondere Genauigkeit auf die Wasserstoffbestimmung gelegt wurde, und auf die sonstigen Eigenschaften der Verbindung dieselbe als Diphenyl ansprechen. Der besseren Vergleichung halber haben wir nach dem von Fittig*) angegebenen Verfahren durch Einwirkung von Natrium auf Monobrombenzol Diphenyl dargestellt. Es glich in jeder Hinsicht dem aus Quecksilberdiphenyl erhaltenen. Zur ferneren Constatirung der Identität des aus dieser Quecksilberverbindung entstandenen Diphenyls mit dem nach dem Fittig'schen Verfahren resultirenden, haben wir jenes durch Behandlung mit Brom nach Fittig's Angabe in das Diphenyldibromür $\left(\begin{array}{c} C_6H_4Br \\ | \\ C_6H_4Br \end{array}\right)$ übergeführt; dasselbe schmolz, wie das von Fittig aus seinem Präparat erhaltene, bei 164° und krystallisirte aus Benzol — in Alkohol war es kaum löslich — in hübschen weifsen glänzenden, concentrisch gruppirten Prismen.

Hiernach kann es wohl weiter keinem Zweifel unterliegen, dafs die in Frage stehende, durch Destillation aus Quecksilberdiphenyl erhaltene Verbindung Diphenyl = $\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$ ist, und nicht, wie man vielleicht annehmen könnte, ein Phenylen oder eine mit diesem polymere Verbindung, deren Bildung aus dem Quecksilberdiphenyl nach Gleichung :

$$(C_6H_5)_2Hg = Hg + C_6H_6 + C_6H_4$$

---

*) Diese Annalen CXXI, 361; CXXXII, 201. Wir wissen nicht, ob von Anderen auch beobachtet worden ist, dafs bei Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Monobrombenzol und Benzol aufser Diphenyl noch andere, bei weit höherer Temperatur siedende, unzersetzt flüchtige ölige Verbindungen sich bilden. Die Menge, in welcher dieselben auftreten, scheint um so gröfser zu sein, je höher die Temperatur, bei welcher die Reaction vor sich geht, steigt.

a priori nicht unmöglich erscheint. Wäre die Verbindung ein Phenylen oder Polymeres von diesem gewesen, so hätte sich aus demselben bei Einwirkung von Brom ein Product von der Formel $C_6H_4Br_2$ oder $x(C_6H_4Br_2)$ bilden müssen.

Wie läfst sich nun die Entstehung des Diphenyls neben der des Benzols aus dem Quecksilberdiphenyl erklären?

Wir waren Anfangs geneigt, anzunehmen, dafs bei der Destillation des Quecksilberdiphenyls zunächst ein Zerfallen desselben in Quecksilber und Diphenyl eintrete und dafs dieses sich dann *theilweise* weiter etwa im Sinne der folgenden Gleichungen in Benzol und Kohle zerlege:

$$\text{I.}\quad \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\rangle Hg = Hg + \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix};$$

$$\text{II.}\quad 3\left(\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}\right) = 5C_6H_6 + 6C.$$

Hiernach würde also das Benzol einer zweiten Zersetzungsphase seine Entstehung verdanken. Gegen diese Auffassung des Vorganges sprechen aber gewichtige Thatsachen.

War sie richtig, so mufste das Diphenyl, wenn es in Dampfform durch eine mit Bimssteinstückchen gefüllte glühende Röhre geleitet wurde, also unter denselben Bedingungen, unter welchen das Quecksilberdiphenyl sich in Quecksilber, Benzol und Diphenyl zerlegte, theilweise in Kohle und Benzol zerfallen. Ein zu diesem Zwecke mit 10 Grm. Diphenyl angestellter Versuch, bei welchem dasselbe möglichst langsam in Dampfform durch eine 3 Fufs lange glühende, mit Bimssteinstückchen gefüllte Röhre geleitet wurde, ergab aber, dafs dasselbe unter diesen Umständen völlig unverändert bleibt, dafs keine Spur von Benzol auftritt.

Ferner hat Berthelot gelegentlich seiner schönen Untersuchung über die Einwirkung der Hitze auf Benzin und

analoge Kohlenwasserstoffe *) nachgewiesen, dafs das Diphenyl

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} = C_6H_4(C_6H_6),$$ wenn es in einer mit Wasserstoff gefüllten und zugeschmolzenen Röhre zum Rothglühen erhitzt wird, theilweise unter Bildung von Benzin und Chrysen nach Gleichung :

$$3\,(C_6H_5)_2 = 3\,C_6H_6 + C_{18}H_{12}$$

zerfällt.

Die Bildung des Chrysens erfolgt nach ihm aus dem zunächst aus dem Diphenyl neben Benzol nach Gleichung :

$$C_6H_4(C_6H_6) = C_6H_6 + C_6H_4$$

entstehenden Phenylen, welches sich im Entstehungsmomente zu dem polymeren Chrysen umwandelt :

$$3\,C_6H_4 = C_{18}H_{12}.$$

Da Chrysen unter den Zersetzungsproducten des Quecksilberdiphenyls nicht nachgewiesen werden konnte und auch beim Durchleiten des Dampfes von Diphenyl über glühende Bimssteinstückchen nicht auftrat, so konnte eine Zersetzung in *dem* Sinne, in welchem sie in dem Berthelot'schen Versuche an dem Diphenyl eintrat, unter den bei der Zersetzung des Quecksilberdiphenyls obwaltenden Umständen nicht stattgefunden haben **).

---

*) Compt. rend. LXIII, 788; diese Annalen CXLII, 251.

**) Die oben S. 98 erwähnte geringe, bei der Destillation des Diphenyls zurückbleibende, mit H bezeichnete harzige Masse enthielt kein Chrysen. Sie war unlöslich in heifsem Alkohol, vollkommen löslich in kaltem Benzol, bis auf eine sehr geringe Menge eines hellgelben krystallinischen Körpers auch löslich in Aether. Dieser hätte möglicherweise Chrysen sein können. Die geringe Menge, in welcher er auftrat — 30 Grm. Quecksilberdiphenyl lieferten bei einem Versuche nur 0,005 Grm. — machte eine genauere Untersuchung desselben unmöglich. Die für Chrysen angegebene Eigenschaft, sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer grünen Flüssigkeit aufzulösen, besafs die Verbindung nicht.

Man mufs deshalb die Entstehung des Diphenyls in anderer Weise deuten und annehmen, dafs dasselbe nicht als ein *unmittelbares* Zersetzungsproduct, sondern als ein *secundäres* aus dem Quecksilberdiphenyl hervorgeht und dafs das Benzol primär bei der Zersetzung auftritt.

Dafs sich aus Benzol bei lebhafter Rothgluth Diphenyl unter Austritt von Wasserstoff bildet, hat schon Berthelot gezeigt und Brönner*) hat neuerdings im Einklange hiermit nachgewiesen, dafs das Benzol, wenn es sich im Bildungsmomente befindet, eine noch viel gröfsere Neigung besitzt, in Diphenyl überzugehen, als wenn es bereits fertig gebildet ist; er beobachtete demgemäfs das Auftreten dieses Körpers neben Benzol bei der Destillation von Benzoësäure mit Kalk.

Hiernach denken wir uns, dafs sich das Quecksilberdiphenyl zunächst in Quecksilber, Benzol und Kohle zerlegt :

$$3\,{}^{C_6H_5}_{C_6H_5}\!\!>\!Hg = 3\,Hg + 5\,C_6H_6 + 6\,C$$

und dafs das Benzol im status nascens weiterhin theilweise unter Austritt von Wasserstoff in Diphenyl übergeht :

$$2\,C_6H_6 = \begin{matrix}C_6H_5\\ |\\ C_6H_5\end{matrix} + 2H.$$

Man könnte auch annehmen, dafs sich das Quecksilberdiphenyl zuerst nach Gleichung :

$$(C_6H_5)_2Hg = Hg + C_6H_6 + C_6H_4$$

in Quecksilber, Benzol und Phenylen oder eine polymere Verbindung zersetze, dafs aber das Phenylen, als unter den gegebenen Bedingungen nicht existenzfähig, augenblicklich weiter nach Gleichung

$$4\,(C_6H_4) = \begin{matrix}C_6H_5\\ |\\ C_6H_5\end{matrix} + C_6H_6 + 6\,C$$

in Diphenyl, Benzol und Kohle zerfalle. Dafs ein Zerfallen des Diphenyls in diesem Sinne recht gut denkbar ist, dürfte

---

*) Diese Annalen CLI, 50.

man vielleicht aus dem Verhalten des homologen Dibenzyls in höherer Temperatur folgern, welches dabei in analoger Weise Toluol und Toluylen liefert. Die Existenzfähigkeit des Toluylens unter den obwaltenden Bedingungen würde dann hier das Auftreten des mit dem hypothetischen Phenylen homologen Toluylens möglich machen. Wir kommen unten auf dieses angedeutete Verhalten des Dibenzyls ausführlich zurück, gestehen aber gern ein, dafs dieser Reaction wegen des bedeutenden Unterschiedes in der Constitution des nur aus zwei aromatischen Kernen bestehenden Diphenyls und des zugleich zwei Methylkerne als Seitenketten enthaltenden Dibenzyls keine absolute Beweiskraft vindicirt werden kann.

Jedenfalls ist der ersten Erklärung, als der einfacheren und weil sie die Annahme eines hypothetischen Zwischengliedes (Phenylen) ausschliefst, der Vorzug zu geben.

Beim Glühen mit Natronkalk liefert das Quecksilberdiphenyl ebenfalls Quecksilber, Diphenyl, Kohle und Benzol.

Einwirkung von Schwefel auf Quecksilberdiphenyl. — Läfst man auf trockenes Quecksilberdiphenyl Schwefel bei höherer Temperatur einwirken, so bilden sich neben Schwefelquecksilber schwefelhaltige Abkömmlinge des Phenyls, unter welchen Phenylbisulfür und Phenylsulfhydrat mit Sicherheit nachgewiesen wurden.

Man erhitzt in einer kleinen mit *weitem* Halse versehenen Retorte über einer kleinen Flamme 10 Grm. Quecksilberdiphenyl mit der äquivalenten Menge (2 Atomen) Schwefel bei lose angefügter reichlich grofser Vorlage vorsichtig, bis die geschmolzene Masse durch Abscheidung von HgS an einer Stelle sich zu schwärzen beginnt. Sowie dieser Punkt eintritt, entfernt man rasch die Flamme; die Reaction pflanzt sich sodann von selbst unter Wärmeentwickelung durch die ganze Masse hindurch fort. Die Wärmeentwickelung ist so

beträchtlich, dafs die gröfseste Menge der gebildeten Schwefelverbindungen dabei von selbst überdestillirt; was nach freiwilliger Beendigung der Reaction nicht abdestillirt ist, treibt man durch Erhitzen vollends über. In der Retorte bleibt HgS und Kohle zurück*). Das Destillat wird in folgender Weise verarbeitet. Man löst dasselbe in absolutem Weingeist, fügt etwas Kali hinzu und kocht eine Zeit lang am aufrechtstehenden Kühler mit gefälltem Quecksilberoxyd — dadurch wird etwa vorhandener freier Schwefel als unlösliches Schwefelquecksilber abgeschieden und das in dem Destillat enthaltene Thiophenol (Phenylsulfhydrat) = $\left.{C_6H_5 \atop H}\right> S$ in die in heifsem Alkohol auflösliche Quecksilberverbindung umgewandelt. Beim Erkalten der vom Schwefelquecksilber siedend heifs filtrirten Flüssigkeit scheidet sich dieselbe so gut wie vollständig — sie ist in kaltem Alkohol fast unlöslich — in hübschen weifsen, am Lichte grau werdenden Blättchen aus, welche in allen Eigenschaften der Verbindung gleichen, die zuerst von Vogt**) beschrieben und dargestellt worden ist. Das von Vogt benutzte Sulfhydrat war durch Reduction des Chlorürs der Benzolschwefelsäure mit Wasserstoff gewonnen :

$$\left({C_6H_5SO_2 \atop \quad | \atop \quad Cl} + 6H = \left.{C_6H_5 \atop H}\right> S + HCl + 2H_2O \right).$$

Die Analyse der Verbindung lieferte folgende Resultate :

0,2290 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,2940 CO_2 und 0,0575 H_2O und 0,1090 Hg.

Hieraus ergiebt sich die Formel $(C_6H_5)_2HgS_2$.

---

*) Mehr als 10 Grm. $(C_6H_5)_2Hg$ auf einmal zu verarbeiten, ist nicht rathsam.

**) Diese Annalen CXIX, 142.

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	144	34,5	34,9
H_{10}	10	2,4	2,8
Hg	200	47,8	47,6
S_2	32	15,3	—
	418	100,0.	

Mit Salzsäure übergossen zersetzte sich die Verbindung schnell in $HgCl_2$ und Thiophenol (Phenylsulfhydrat), leicht kenntlich an seinem eigenthümlichen widrigen Geruche und an der Reaction, welche die Dämpfe desselben auf Blei und Silberpapier hervorriefen.

Die Menge des bei der Reaction sich bildenden Thiophenols ist nur gering; das dabei in vorwiegender Quantität entstehende Product ist Phenylsulfür $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\rangle S$. Es bleibt beim Eindunsten der vom $(C_6H_5)_2HgS_2$ abfiltrirten alkoholischen Lösung ölförmig znrück und kann, nachdem es durch Waschen mit Wasser zuvor von beigemengtem Kali u. s. w. befreit ist, durch Destillation leicht vollends gereinigt werden. Es besafs alle Eigenschaften, welche Stenhouse, der dasselbe durch trockene Destillation aus dem Natriumsalz der Benzolschwefelsäure gewann, dafür angegeben hat*), bildete eine farblose, stark lichtbrechende, aromatisch, zugleich etwas lauchartig unangenehm riechende, bei ungefähr 290 bis 295° siedende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, CS_2, Benzol und heifsem Alkohol, daraus durch Wasser ölförmig abgeschieden werdend. Die alkoholische Lösung wurde nicht gefällt durch $HgCl_2$ oder $NAgO_3$; $PtCl_4$ erzeugte darin, wie auch Stenhouse angiebt, einen flockigen braunen, bald harzig werdenden Niederschlag.

Rauchende Schwefelsäure löst das Sulfür schon in der Kälte zu einer rothen Flüssigkeit auf, die beim Erwärmen

*) Proceedings of the London Royal Society XIV, 351; auch Zeitschrift für Chemie, N. F., III, 626 [diese Annalen CXL, 284].

schön purpurfarben wird; beim stärkeren Erhitzen wird die Flüssigkeit grünlich-schwarz. Durch Wasser verschwindet die Reaction augenblicklich; die wässerige Lösung mit Baryumcarbonat neutralisirt enthält ein lösliches Baryumsalz.

0,160 Grm. Sulfür gaben mit Soda und Salpeter geglüht 0,200 $SBaO_4$.

	Berechnet für $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right>S$		Gefunden
C_{12}	144	77,4	—
H_{10}	10	5,4	—
S	32	17,2	17,2
	186	100,0.	

Dafs die Verbindung wirklich Phenylsulfür war, dafür spricht auch ihr Verhalten gegen oxydirende Substanzen. Nach Stenhouse (l. c.), der zuerst das Sulfür nach dieser Richtung hin untersuchte, sollte dasselbe durch ein Gemisch von Chromsäuresalz und Schwefelsäure in einen mit dem durch Einwirkung von Schwefelsäure aus dem Benzol neben Benzolschwefelsäure sich bildenden Sulfobenzid $C_6H_5-SO_2-C_6H_5$ *isomeren*, von ihm Sulfobenzolen genannten Körper umgewandelt worden. Kekulé wies sodann nach*), dafs der aus dem Sulfid sich bildende Körper völlig identisch mit dem gewöhnlichen Sulfobenzid sei **). Wir können diese Angabe nur bestätigen. Nach Stenhouse's Vorschrift haben wir 2 Theile $(C_6H_5)_2S$ mit einem Gemisch aus 3 Theilen saurem chromsaurem Kalium, 10 Theilen Wasser und 5 Theilen

*) Zeitschr. f. Chemie, N. F., III, 193.

**) Die Existenz zweier isomerer Sulfobenzide ist a priori wohl denkbar. Giebt man dem bekannten Sulfobenzid (wofür die Versuche des Einen von uns diese Annalen CXXXVI, 154 und CXLI, 93 sprechen) die Formel C_6H_5-S-O-O-C_6H_5, so könnte man dem anderen folgende Structurformel beilegen : C_6H_5-O-S-O-C_6H_5, wonach das erste ein asymmetrisches, das zweite ein symmetrisches Sulfobenzid sein würde.

Schwefelsäure 20 bis 30 Minuten gekocht; es fand Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd statt und beim Erkalten schied sich das Sulfobenzid krystallinisch ab und konnte durch Umkrystallisiren aus Weingeist leicht gereinigt werden. Es unterschied sich in Nichts von dem auf gewöhnlichem Wege entstehenden Sulfobenzid.

Die Bildung von Phenylsulfür aus Quecksilberdiphenyl könnte man einfach durch folgende Gleichung :

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!Hg + S_2 = HgS + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!S$$

erklären. Allein es war auch denkbar, dafs sich zunächst bei Einwirkung von Schwefel auf Quecksilberdiphenyl die Quecksilberverbindung des Thiophenols (Phenylsulfhydrats) bilde und dafs diese dann sich weiterhin unter Abscheidung von Schwefelquecksilber in Phenylsulfür zerlege.

$(C_6H_5)_2Hg + 2S$ könnte geben $(C_6H_5)_2HgS_2$
$(C_6H_5)_2HgS_2$ „ „ $(C_6H_5)_2S + HgS$.

Bekanntlich hat Kekulé *) nachgewiesen, dafs die Bleiverbindung des Thiophenols sich in höherer Temperatur unter Abscheidung von Schwefelblei in das Sulfür zerlegt. Es wurde deshalb versucht, die Quecksilberverbindung des Thiophenols unter anderen Versuchsbedingungen zu erhalten. Unter gewöhnlichem Druck wirkt Schwefel auf eine alkoholische siedende Lösung von Quecksilberdiphenyl nicht ein, eben so beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 100°; bei 140° zerlegt der Schwefel aber das Quecksilberdiphenyl unter Bildung von HgS und Phenylsulfür. Da nun endlich ein directer Versuch ergab, den wir unten ausführlicher beschreiben werden, dafs $(C_6H_5)_2HgS_2$ beim Erhitzen nicht in Schwefelquecksilber und Sulfür, sondern in Hg und Bisulfür zerfällt, so mufs man annehmen, dafs bei der Zer-

*) a. a. O.

setzung des Quecksilberdiphenyls durch Schwefel von vorneherein HgS und $(C_6H_5)_2S$ sich bilden.

Es bleibt nun noch übrig, mit einigen Worten des Auftretens von Thiophenol bei der Zersetzung zu gedenken. Da das Quecksilberdiphenyl beim Erhitzen, wie oben erwähnt wurde, unter anderen Zersetzungsproducten Benzol liefert, so hat die Entstehung der entsprechenden Schwefelverbindung bei Einwirkung von Schwefel auf Quecksilberdiphenyl nichts Auffallendes.

Die gleichzeitige Bildung von Kohle bei der Reaction scheint ebenfalls dafür zu sprechen, dafs neben der Hauptzersetzung eine andere verläuft, die derjenigen analog ist, welche bei dem Erhitzen des Quecksilberdiphenyls für sich stattfindet (S. 97 ff.).

Versuche, durch Einwirkung von mehr als 2 Atomen Schwefel auf 1 Molecul Quecksilberdiphenyl schwefelreichere Abkömmlinge des Phenyls darzustellen, führten zu keinem Resultate; der Ueberschufs des Schwefels blieb aufser Reaction.

Verhalten des Quecksilberdiphenyls gegen Jod. — Läfst man Jod auf in Alkohol oder Kohlenstoffsulfid gelöstes Quecksilberdiphenyl einwirken, so zerfällt dasselbe zunächst nach Gleichung

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\Big\rangle Hg + 2\,Jd = \begin{matrix}C_6H_5\\Jd\end{matrix} + \begin{matrix}C_6H_5\\Jd\end{matrix}\Big\rangle Hg$$

in Jodphenyl und Quecksilbermonophenyljodür. Bei weiterer Einwirkung des Jods wird das Quecksilbermonophenyljodür nach Gleichung :

$$\begin{matrix}C_6H_5\\Jd\end{matrix}\Big\rangle Hg + 2\,Jd = HgJd_2 + \begin{matrix}C_6H_5\\Jd\end{matrix}$$

in Quecksilberjodid und Jodphenyl zerlegt, so dafs als Endproducte der Einwirkung von Jod auf Quecksilberdiphenyl nur Jodphenyl und Quecksilberjodid resultiren.

Quecksilbermonophenyljodür. — Diese Verbindung wird leicht auf folgende Weise erhalten. Zu einer kalten Lösung von Quecksilberphenyl in Alkohol oder besser in Schwefelkohlenstoff wird nach und nach eine Auflösung von 2 Atomen Jod in Schwefelkohlenstoff hinzugefügt. Die Farbe des Jods verschwindet fast augenblicklich und unter geringer Erwärmung scheidet sich Quecksilberphenyljodür in kleinen Blättchen ab, welche nach Entfernung des zugleich entstandenen und in der Mutterlauge enthaltenen Jodphenyls zur Beseitigung etwa vorhandener kleiner Mengen von Quecksilberjodid mit Jodkaliumlösung gewaschen, durch Umkrystallisiren aus grofsen Mengen Benzols oder einer Mischung von Benzol und Alkohol leicht gereinigt werden können.

Das Quecksilbermonophenyljodür bildet schöne weifse atlasglänzende rhombische Täfelchen, die durch das Licht nicht zersetzt werden.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 265 bis 266°.

Sie sind geruchlos, völlig unlöslich in Wasser, so gut wie unlöslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, leichter löslich in heifsem Benzol, Chloroform, noch leichter in Kohlenstoffsulfid.

Beim Erhitzen derselben über ihren Schmelzpunkt sublimiren sie theils unzersetzt, theils unter Abscheidung von Quecksilberjodid.

0,5415 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Jodürs gaben 0,3130 AgJd.

	Berechnet nach der Formel $\begin{matrix}C_6H_5\\Jd\end{matrix}\!\!>Hg$		Gefunden
C_6	72	17,8	—
H_5	5	1,3	—
Jd	127	31,4	31,2
Hg	200	49,5	—
	404	100,0.	

In der von dem Quecksilbermonophenyljodür ablaufenden Mutterlauge ist Jodphenyl enthalten.

Jodphenyl. — Man erhält dasselbe aus der Mutterlauge dadurch, dafs man diese eindampft und aus dem Rückstande von Jodphenyl und Quecksilbermonophenyljodür ersteres durch kalten Aether auszieht, in welchem die Quecksilberverbindung so gut wie unlöslich ist. Etwa vorhandene kleine Mengen von Quecksilberjodid entfernt man aus dem beim Verdunsten des Aethers bleibenden Jodbenzol durch Schütteln mit einer Jodkaliumlösung. Schliefslich wird dasselbe entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen. Es geht constant schon nach zweimaliger Rectification zwischen 184 und 185° über.

Es gleicht in allen Eigenschaften dem bekannten, von Kekulé *) durch Erhitzen von Benzol mit Jod, Jodsäure und Wasser dargestellten und beschriebenen Jodbenzol, bildet eine farblose, am Lichte sich rasch röthlich färbende, angenehm riechende Flüssigkeit, welche dieselbe Beständigkeit besitzt, wie die entsprechende Brom- oder Chlorverbindung.

0,350 Grm. Jodbenzol gaben 0,400 AgJd = 61,8 pC. Jod.

C_6H_5Jd verlangt 62,3 pC. Jod.

Dafs die Bildung des Quecksilbermonophenyljodürs und Jodphenyls in der durch oben angegebene Gleichung angedeuteten Weise vor sich geht, haben wir durch einen quantitativen Versuch controlirt.

7 Grm. chemisch reinen Quecksilberdiphenyls lieferten mit 5,0 Jod zersetzt 7,8 $\left.{C_6H_5 \atop Jd}\right\rangle Hg$. Nach Gleichung

$$\left.{C_6H_5 \atop C_6H_5}\right\rangle Hg + 2\,Jd = C_6H_5Jd + \left.{C_6H_5 \atop Jd}\right\} Hg$$

hätten 7,9 Grm. entstehen müssen.

Läfst man auf in Alkohol oder Schwefelkohlenstoff befindliches Quecksilbermonophenyljodür 2 Atom Jod einwirken,

---

*) Diese Annalen CXXXVII, 162.

so zerfällt es nach obiger Gleichung in Quecksilberjodid und Jodphenyl. Zur Vollendung der Reaction unterstützt man die Einwirkung durch Erwärmen der Mischung. Das Jodquecksilber scheidet sich theils in rothen Krystallen ab, theils bleibt es in dem Jodphenyl gelöst. Das Jodphenyl kann durch Schütteln mit Jodkaliumlösung leicht von demselben befreit werden.

Einwirkung von Brom auf Quecksilberdiphenyl. — In ganz analoger Weise wirkt Brom auf Quecksilberdiphenyl ein; es bilden sich bei Einwirkung von 2 Atomen Brom auf 1 Molecul Quecksilberdiphenyl Brombenzol und Quecksilbermonophenylbromür, bei Einwirkung von 4 Atomen Brom, indem die Bromquecksilberverbindung eine weitere Zerlegung erleidet, Quecksilberbromid und Brombenzol.

Quecksilbermonophenylbromür. — Die Darstellung und Reinigung der Verbindung geschah in derselben Weise, wie die der entsprechenden Jodverbindung. Sie bildet aus einem Gemisch von Benzol und Weingeist krystallisirt schöne weifse rhombische Täfelchen von hohem Atlasglanz, die bei 291° schmelzen, sich nicht in Wasser, kaum in kaltem Alkohol und Benzol, leichter in siedendem Benzol lösen.

0,2175 Grm. Bromür gaben mit Kalk geglüht 0,1215 Hg und 0,1150 AgBr.

	Berechnet nach Formel	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Br\end{matrix}\right\}Hg$	Gefunden
C_6	72	20,2	—
H_5	5	1,4	—
Br	80	22,4	22,5
Hg	200	56,0	55,9
	357	100,0.	

Das bei der Reaction auftretende Brombenzol ist identisch mit dem direct aus dem Benzol durch Einwirkung von

Brom entstehenden Producte. Sein Siedepunkt lag bei 152 bis 154° C.

Das Quecksilberphenylbromür läfst sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren.

Einwirkung von Chlor auf Quecksilberdiphenyl. — Trockenes Chlor im Ueberschusse zerlegt das Quecksilberdiphenyl unter lebhafter Reaction, welche sich bis zur Entzündung desselben steigern kann, in Quecksilbermonophenylchlorür, Chlorbenzol und Quecksilberchlorid.

Leitet man einen langsamen Strom von Chlor über trockenes Quecksilberdiphenyl, so schmilzt dasselbe, es destillirt im Chlorstrom Chlorbenzol ab, welches bei 136 bis 137° siedet und in allen Eigenschaften mit dem gewöhnlichen Chlorbenzol übereinstimmt.

0,1650 Grm. desselben gaben 0,210 AgCl = 31,5 pC. Cl.

C_6H_5Cl verlangt 31,6 pC.

Wird die Einwirkung des Chlors bei Zeiten unterbrochen, so enthält der nicht abdestillirte Theil aufser kleinen Mengen durch heifses Wasser leicht zu entfernenden Quecksilberchlorids

Quecksilbermonophenylchlorür, welches durch Umkrystallisiren aus vielem heifsem Benzol leicht gereinigt werden kann. Dieselbe Verbindung erhält man auch, wenn man in Wasser suspendirtes Quecksilberdiphenyl unter Erwärmung mit Chlor behandelt, oder durch Einwirkung des Gases auf eine Lösung der Quecksilberverbindung in Kohlenstoffsulfid. Sie scheidet sich aus der Lösung fast chemisch rein ab. Das Quecksilbermonophenylchlorür gleicht im Aeufseren den entsprechenden Jod- und Bromverbindungen. Es bildet weifse, am Lichte nicht veränderliche, bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirende, bei 250° schmelzende rhomische, nicht in Wasser, kaum in kaltem Alkohol und Benzol, leichter in grofsen

Mengen heifsen Benzols lösliche Täfelchen von schönem Atlasglanz.

Sie sind durch ihre gröfsere Beständigkeit gegen Chlor von der entsprechenden Jod- und Bromverbindung ausgezeichnet. Sie zerfallen erst durch einen grofsen Ueberschufs vor Chlor langsam in Quecksilberchlorid und Chlorderivate des Benzols.

0,3940 Grm. Quecksilbermonophenylchlorür gaben 0,180 AgCl = 11,3 pC. Cl.

	Berechnet nach Formel $\begin{matrix}C_6H_5\\Cl\end{matrix}>Hg$		Gefunden
C_6	72	23,0	—
H_5	5	1,6	—
Cl	35,5	11,4	11,3
Hg	200	64,0	—
	312,5	100,0.	

Die so eben beschriebenen Versuche zeigen also, dafs es nicht möglich ist, durch Einwirkung von Chlor, Brom oder Jod aus dem Quecksilberdiphenyl chlor-, brom- oder jodhaltige Substitute darzustellen; vielleicht gelingt deren Darstellung durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die zweifach gebromten u. s. w. Kohlenwasserstoffe.

Bildung von Quecksilbermonophenylchlorür aus Quecksilberchlorid und Quecksilberdiphenyl. — Mit grofser Leichtigkeit läfst sich das Quecksilberphenylchlorür auch aus Quecksilberchlorid und Quecksilberdiphenyl darstellen. Werden gleiche Molecule beider Verbindungen in Weingeist in einer geschlossenen Röhre — unter gewöhnlichem Drucke findet keine Reaction Statt — ½ bis 1 Stunde auf 100 bis 110⁰ erhitzt, so haben sie sich direct vereinigt zu Quecksilbermonophenylchlorür

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}>Hg + HgCl_2 = 2\begin{matrix}C_6H_5\\Cl\end{matrix}\Big\}Hg.$$

Durch einmaliges Umkrystallisiren des erhaltenen Productes aus vielem heifsem Benzol oder einem Gemische aus Benzol und Weingeist erhält man dasselbe leicht im Zustande vollkommener Reinheit. In den Eigenschaften stimmte das so gewonnene Quecksilbermonophenylchlorür mit dem durch Reaction von Chlor auf Quecksilberdiphenyl neben Chlorbenzol sich bildenden vollkommen überein.

Ganz eben so leicht wie das Quecksilberphenylchlorür lassen sich das Quecksilbermonophenylbromür und Quecksilbermonophenyljodür durch Erhitzen von gleichen Moleculen Quecksilberdiphenyl und Quecksilberbromid resp. Quecksilberjodid im geschlossenen Rohre auf 120° (beiläufig eine Stunde) darstellen. Die auf diesem Wege gewonnenen Verbindungen gleichen in jeder Hinsicht den aus Quecksilberdiphenyl durch Einwirkung von Brom resp. Jod entstehenden.

Ein Versuch, aus dem Quecksilberdiphenyl durch Einwirkung von Chlorblei nach Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\rangle Hg + PbCl_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\Cl\end{matrix}\right\rangle Hg + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\Cl\end{matrix}\right\rangle Pb$$

eine dem Quecksilbermonophenylchlorür entsprechende Bleiverbindung zu erhalten, gab kein Resultat. Bei mehrstündigem Erhitzen beider Verbindungen im geschlossenen Rohre in Benzol auf 200° fand keine Einwirkung Statt. Vielleicht wirken andere Chloride, z. B. Kupferchlorid, Chlorwismuth, in dem gewünschten Sinne ein, worüber wir uns Versuche vorbehalten.

Einwirkung von unterchloriger Säure auf Quecksilberdiphenyl. — Eine concentrirte Lösung von unterchloriger Säure wirkt auf Quecksilberdiphenyl wie freies Chlor ein.

Es wurde nach der Methode von Carius*) je eine 1 Liter fassende, mit Glasstöpsel verschliefsbare Flasche mit Chlor

*) Diese Annalen CXXVI, 195.

gefüllt, dann 15 Grm. mit etwas Wasser zu einem Brei zerriebenes HgO (gefälltes und bei 300° getrocknetes) hinzugefügt und, als nach 12 Stunden die Bildung der unterchlorigen Säure vollendet war, je 6 Grm. von der Phenylverbindung hinzuzugeben. Nach einigen Tagen hatte sich dieselbe zersetzt. Durch Aether konnte aus der Masse bei 136 bis 138° siedendes Monochlorbenzol ausgezogen werden; das in Wasser unlösliche schwarze Quecksilberoxychlorid gab an siedenden Alkohol Quecksilbermonophenylchlorid ab, in allen Eigenschaften identisch mit dem aus Quecksilberdiphenyl und Chlor sich bildenden.

0,1950 Grm. gaben mit Kalk geglüht 0,090 AgCl = 11,4 pC. Cl.
C_6H_5HgCl enthält 11,4 pC. Cl.

Unterchlorige Säure wirkt also auf Quecksilberdiphenyl wie *freies Chlor* ein; denn Chlorbenzol und C_6H_5HgCl sind neben $HgCl_2$ die Producte, welche sich aus demselben unter dem Einflusse des Chlors bilden. Bleibt die Verbindung C_6H_5HgCl mit einem Ueberschusse von unterchloriger Säure stehen, so wird sie in Chlorbenzol und Quecksilberchlorid zerlegt.

Verhalten von $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Jd\end{matrix}\right>Hg$ *gegen nascirenden Wasserstoff.* — Bringt man die Jodverbindung in Alkohol mit Natriumamalgam zusammen, so färbt sich die Flüssigkeit bald grau durch fein vertheiltes Quecksilber, zugleich scheidet sich Jodnatrium ab und die alkoholische Lösung enthält Quecksilberdiphenyl, welches aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt werden kann. Dasselbe wurde an seinem Schmelzpunkte u. s. w. leicht erkannt. Die Bildung desselben zeigt folgende Gleichung:

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Jd\end{matrix}\right>Hg\right) + 2H = 2JdH + Hg + (C_6H_5)_2Hg.$$

Es mag hier erwähnt werden, dafs Quecksilberdiphenyl durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam in alkoholischer Lösung) nicht verändert wird.

Einwirkung von Natrium auf $\overset{C_6H_5}{\underset{Jd}{}}\!\!>Hg$. — Natriumamalgam in wasserfreiem Benzol mit Quecksilberphenyljodür zusammengebracht, wirkt in demselben Sinne ein, wie nascirender Wasserstoff; es wird nach Gleichung

$$2\left(\overset{C_6H_5}{\underset{Jd}{}}\!\!>Hg\right) + 2\,Na = (C_6H_5)_2Hg + 2\,NaJd + Hg$$

Quecksilberdiphenyl regenerirt. — Ganz anders verhält sich aber *freies* Natrium gegen die Jodverbindung. Dieselbe vereinigt sich mit dem Quecksilber zu Amalgam, es scheidet sich Bromnatrium ab, zugleich aber auch ein brauner, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln vollkommen unlöslicher Körper, wahrscheinlich $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Na\end{matrix}\right\}$ oder eine Doppelverbindung von diesem mit $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Na\end{matrix}\right\}Hg$ oder $(C_6H_5)_2Hg$. Mit der Untersuchung dieser Verbindung sind wir noch beschäftigt.

Einwirkung von Schwefelkalium auf $\overset{C_6H_5}{\underset{Br}{}}\!\!>Hg$. — Kocht man längere Zeit eine alkoholische Lösung von Schwefelkalium (Ka_2S) mit Quecksilberphenylbromür, so zersetzt sich dasselbe nach Gleichung :

$$2\left(\overset{C_6H_5}{\underset{Br}{}}\!\!>Hg\right) + Ka_2S = 2\,KaBr + HgS + (C_6H_5)_2Hg$$

in Bromkalium, Schwefelquecksilber und Quecksilberdiphenyl. Bildung einer Schwefelphenylverbindung findet nicht statt.

Das aus der alkoholischen Lösung nach Entfernung von KaBr und HgS sich ausscheidende Quecksilberdiphenyl wurde an seinem Schmelzpunkte u. s. w. leicht als solches erkannt.

Wahrscheinlich geht der völligen Zersetzung der Bromverbindung zu Diphenylquecksilber die Bildung einer Doppelverbindung voraus.

Essigsäurequecksilbermonophenyl, $\frac{C_6H_5}{C_2H_3O-O}>Hg$. — Durch siedende starke Essigsäure wird das Quecksilberdiphenyl schnell zersetzt in Benzol und einen Körper von der empirischen Formel $C_8H_8O_2Hg$, welchen wir, nach seiner Bildungsweise und seinen Zersetzungen als Essigsäurequecksilbermonophenyl ansehen und ihm die Formel $\frac{C_6H_5}{C_2H_3O-O}>Hg$ beilegen.

Man kocht Quecksilberdiphenyl mit dem mehrfachen Volumen starker Essigsäure am aufrecht stehenden Kühler; nach kurzer Zeit hat sich dasselbe vollständig aufgelöst und die Zersetzung ist beendigt. Durch gelindes Erwärmen destillirt das Benzol aus der Lösung der Essigsäureverbindung ab; dasselbe wurde an seinem Siedepunkte (82°) und sonstigen Eigenschaften leicht erkannt. Aus der rückständigen Essigsäurelösung fällt man durch Wasserzusatz die Quecksilberverbindung — sie ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich — und reinigt sie durch mehrfaches Umkrystallisiren aus kochendem Wasser.

Sie bildet kleine weifse geruchlose glasglänzende, schiefrhombische Prismen, die meistens strahlenförmig oder sternförmig zusammengewachsen sind, bei 140° schmelzen, sich wenig in kaltem Wasser, leichter in heifsem Wasser, concentrirter Essigsäure, Benzol und Alkohol lösen.

0,3030 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,3180 CO_2 und 0,076 H_2O.

	Berechnet für $\frac{C_6H_5}{C_2H_3O-O}>Hg$		Gefunden
C_8	96	28,6	28,6
H_8	8	2,4	2,8
O_2	32	9,5	—
Hg	200	59,5	—
	336	100,0.	

Die Zersetzung des Quecksilberdiphenyls unter dem Einflusse der Essigsäure in Benzol und Essigsäurequecksilbermonophenyl erklärt folgende Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right>Hg + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right>O = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_3O\text{-}O\end{matrix}\right>Hg + \begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}.$$

Ameisensäure- und Propionsäurequecksilbermonophenyl. Auch andere flüchtige fette Säuren sind im Stande, das Quecksilberdiphenyl in Benzol und die dem Essigsäurequecksilbermonophenyl entsprechenden Säureverbindungen zu zerlegen.

Concentrirte Propionsäure löst das Quecksilberdiphenyl in der Siedehitze leicht auf, indem Benzol und Propionsäurequecksilbermonophenyl $\left.\begin{matrix}C_3H_5O\text{-}O\\C_6H_5\end{matrix}\right>Hg$ sich bilden. Man erhält die Verbindung, indem man nach erfolgter Zersetzung das Benzol durch gelindes Erwärmen austreibt und die Auflösung der Quecksilberverbindung in verdünnte Sodalösung giefst, wodurch die überschüssige Propionsäure als Natriumsalz gelöst wird und die Propionsäure-Quecksilberverbindung ungelöst zurückbleibt.

Sie wird durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt und bildet mattweifse undeutliche Krystalle, welche kaum in kaltem Wasser, leichter in heifsem Wasser, Alkohol und Benzol löslich sind. Sie schmelzen bei 165 bis 166°, wurden aber schon bei 145° weich.

Concentrirte Ameisensäure zerlegt das Quecksilberdiphenyl ebenfalls mit Leichtigkeit in Benzol und $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CHO\text{-}O\end{matrix}\right>Hg$.

In den Eigenschaften gleicht diese Verbindung den entsprechenden Essigsäure- und Propionsäureverbindungen. Sie krystallisirt aus heifser Ameisensäure in kleinen glasglänzenden Täfelchen, die bei 171° schmelzen.

Verhalten des Essigsäurequecksilbermonophenyls gegen Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w. — Beim Kochen der wässerigen Lösung des Essigsäurequecksilbermonophenyls mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure zerlegt sich dasselbe schnell in Quecksilberchlorid resp. schwefelsaures Quecksilber(oxyd) und in Benzol und Essigsäure nach Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5 \\ C_2H_3O\text{-}O\end{matrix}\right\rangle Hg + 2HCl = HgCl_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_3O \\ H\end{matrix}\right\rangle O + C_6H_6.$$

Zersetzt man die Verbindung durch Schwefelsäure, so destilliren nach stattgefundener Zersetzung mit den Wasserdämpfen Benzol (leicht kenntlich an seinem Siedepunkte u. s. w.) und verdünnte Essigsäure über; der Rückstand enthält schwefelsaures Quecksilber. Nach Entfernung des Benzols im Destillate wurde die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryum neutralisirt; beim Eindampfen der Salzlösung krystallisirte essigsaures Baryum in platten vierseitigen, in Wasser sehr leicht löslichen, in Weingeist unlöslichen Nadeln heraus. Das Salz besafs alle Eigenschaften des essigsauren Baryums, entwickelte mit concentrirter Schwefelsäure Essigsäure, mit Schwefelsäure und Alkohol Essigäthergeruch u. s. w.

0,2555 Grm. Salz bei 120° getrocknet gaben 0,2340 $SBaO_4$ = 53,8 pC. Ba. Essigsaures Baryum enthält 53,7 pC. Ba.

Auch andere anorganische Säuren zersetzen das essigsaure Quecksilbermonophenyl in analoger Weise.

Verhalten des Essigsäurequecksilbermonophenyls gegen nascirenden Wasserstoff. — In demselben Sinne, wie anorganische Säuren, wirkt Wasserstoff im Entstehungsmomente auf die Essigsäure-Quecksilberverbindung ein. Bringt man eine wässerige Lösung derselben mit Natriumamalgam zusammen, so zerfällt sie in freies Quecksilber, Essigsäure (resp. essigsaures Natrium) und Benzol nach Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5 \\ C_2H_3O\text{-}O\end{matrix}\right\rangle Hg + H_2 = Hg + C_6H_6 + \left.\begin{matrix}C_2H_3O \\ H\end{matrix}\right\rangle O.$$

Das Benzol wurde wie im vorigen Versuch, die Essigsäure durch Destillation aus der alkalischen Flüssigkeit mit Schwefelsäure gewonnen und nachgewiesen.

Verhalten des Essigsäurequecksilbermonophenyls gegen Jod. — Läfst man auf die Essigsäureverbindung (1 Mol.) in Wasser unter Erwärmung desselben 4 Atome Jod einwirken, so zerlegt sie sich in Quecksilberjodid, Jodphenyl und Essigsäure. Unterwirft man die Flüssigkeit nach Beendigung der Reaction der Destillation, so geht mit den Wasserdämpfen Jodphenyl und Essigsäure über. Das Jodphenyl wurde an seinem Siedepunkt und äufseren Eigenschaften leicht als solches erkannt. Die freie Essigsäure wurde ins Baryumsalz verwandelt, welches alle Eigenschaften des essigsauren Salzes besafs, mit Schwefelsäure übergossen, Essigsäure entwickelte u. s. w. Wir nehmen als wahrscheinlich an, dafs die Essigsäure nicht unmittelbar aus dem Essigsäurequecksilbermonophenyl sich bildet, sondern dafs zunächst nach Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_3O\text{-}O\end{matrix}\right\rangle \dot{H}g + 4Jd = H\dot{g}Jd_2 + C_6H_5Jd + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Jd\end{matrix}\right\rangle O$$

das von Schützenberger*) zuerst durch Einwirkung von Jod auf Essigsäurechlor dargestellte Essigsäurejod entsteht, und dafs dieses dann weiter bei Gegenwart von Wasser in Jod, Jodsäure und Essigsäure zerlegt wird, wie dieses Schützenberger für die Verbindung angiebt :

$$10\,C_2H_3JdO_2 + 5\,H_2O = 8\,Jd + Jd_2O_5 + 10\,C_2H_4O_2.$$

Dafs diese Ansicht die wahrscheinlichste ist, geht aus dem Vorhandensein von Jodsäure in der Flüssigkeit nach Beendigung der Zersetzung des Essigsäurequecksilbermonophenyls hervor. Wir haben davon abgesehen, das Essig-

---

*) Compt. rend. LII, 135; diese Annalen CXX, 113. Essigsäurechlor entsteht nach Schützenberger durch Einwirkung von Cl_2O auf wasserfreie Essigsäure.

säurejod durch Ausschliefsung des Wassers bei der Reaction darzustellen, weil anzunehmen war, dafs dasselbe bei seiner grofsen Reactionsfähigkeit im Augenblick seiner Entstehung auf das gleichzeitig sich bildende Jodbenzol weiter einwirken würde.

Der Bildung der so eben beschriebenen Producte geht die eines Zwischenproductes vorher, welches man erhält, wenn man auf 1 Molecul der in Wasser oder Kohlenstoffsulfid gelösten Essigsäureverbindung nur 1 bis 2 Atome Jod einwirken läfst. Es scheidet sich als schwerer gelber Niederschlag aus. Die Verbindung war aber so leicht zersetzbar, dafs es nicht gelang, sie in dem zur Analyse hinreichend reinen Zustande zu erhalten. Bei dem Versuch, sie aus Alkohol umzukrystallisiren, wurde sie mifsfarbig und es spaltete sich von ihr grünes Quecksilberjodür (Hg_2Jd_2) ab. Bei der Leichtigkeit, mit welcher die Quecksilberverbindungen Doppelverbindungen eingehen, wäre es möglich, dafs wir in diesem Zwischenproduct eine solche Doppelverbindung vor uns gehabt hätten, vielleicht :

$$HgJd_2, \left.\begin{matrix}C_6H_5 \\ C_2H_3O\text{-}O\end{matrix}\right\rangle Hg.$$

Einwirkung von Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff auf Essigsäurequecksilbermonophenyl. — Wird in eine wässerige oder alkoholische Lösung der Essigsäureverbindung Schwefelwasserstoff eingeleitet, so scheidet sich sogleich ein schwer löslicher weifser Niederschlag aus, welcher bei fortgesetzter Einwirkung des Gases erst mifsfarbig grau, dann schwarz wird. Die Lösung enthält Benzol und Essigsäure, der Niederschlag besteht aus HgS. Rascher geht die Zersetzung vor sich, wenn die Essigsäureverbindung mit einem Ueberschufs von Ammoniumsulfhydrat im geschlossenen Rohre eine Stunde auf 100 bis 110° erhitzt wird. Der Inhalt des Rohres besteht sodann aus rothem Zinnober, Benzol

essigsaurem Ammonium und überschüssigem Ammoniumsulfhydrat. Das auf der Flüssigkeit schwimmende Benzol wurde an seinem Siedepunkt u. s. w. leicht erkannt; die vom Zinnober getrennte Flüssigkeit wurde zur Entfernung des überschüssigen Ammoniumsulfhydrats gekocht, das essigsaure Ammonium durch Kochen mit Barytwasser ins Baryumsalz übergeführt.

0,2120 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,1650 $SBaO_4$ = 54,1 pC. Ba. Essigsaures Baryum enthält 53,7 pC. Ba.

Die Zersetzung erklärt folgende Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_3O\text{-}O\end{matrix}\right>Hg + H_2S = C_6H_6 + C_2H_4O_2 + HgS.$$

Die zuerst aus der Essigsäurequecksilberverbindung unter dem Einflufs des Schwefelwasserstoffs entstehende Verbindung haben wir nicht näher untersucht. Wir vermuthen, dafs dieselbe vielleicht eine Doppelverbindung, aus unzersetztem essigsaurem Quecksilbermonophenyl und Schwefelquecksilber bestehend, gewesen ist.

Alle besprochenen Reactionen sind beweisend für die Annahme, dafs der Verbindung wirklich die durch die Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_3O\text{-}O\end{matrix}\right>Hg$ angedeutete Structur zukommt.

Verhalten des Essigsäurequecksilbermonophenyls in höherer Temperatur. — Wird die Essigsäureverbindung auf 150° erhitzt, so verliert sie fortwährend an Gewicht, indem sie sich gelblich färbt; die dabei stattfindende Veränderung haben wir nicht näher untersucht. Hingegen schien es uns von Interesse zu sein, die bei trockener Destillation der Verbindung vor sich gehende Reaction kennen zu lernen, weil sich dabei möglicher Weise Phenyläther bilden konnte :

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_3O\text{-}O\end{matrix}\right>Hg\right) = Hg + \underset{\text{Phenyläther}}{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right>O} + \underset{\text{Essigsäureanhydrid.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right>O}$$

Der Versuch zeigte aber, dafs die Reaction in einem ganz anderen Sinne vor sich ging.

Beim Erhitzen der Essigsäureverbindung schmilzt dieselbe Anfangs, dann findet lebhafte Reaction Statt, bei welcher unter Abscheidung von Kohle und Quecksilber ein Gemisch von Benzol, Essigsäureanhydrid, Essigsäure und Diphenyl überdestillirt. Schüttelt man das Destillat mit Wasser, so löst sich Essigsäure auf und es bleibt eine Auflösung von Diphenyl in Benzol ungelöst. Aus dieser Lösung destillirt bei 80 bis 82° das Benzol ab, und es bleibt an seinem Schmelzpunkte u. s. w. leicht kenntliches Diphenyl zurück.

Wir denken uns den Procefs folgendermafsen :

Zunächst könnte sich die essigsaure Verbindung gemäfs folgender Gleichung

$$6\left(\begin{matrix}C_2H_3O\text{-}O \\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!Hg\right) = 5C_6H_6 + 6C + 3\begin{matrix}C_2H_3O \\ C_2H_3O\end{matrix}\!\!>\!O + 6Hg + 3O$$

in Benzol, Kohle, Essigsäureanhydrid, Sauerstoff und Quecksilber zerlegen, und weiterhin ein Theil des Benzols im status nascens unter Abgabe von Wasserstoff in Diphenyl übergehen. Der Sauerstoff würde sodann entweder theilweise die Kohle oxydiren, oder mit dem frei werdenden Wasserstoff sich zu Wasser vereinigen, das Wasser endlich das Essigsäureanhydrid in Essigsäure überführen *).

---

*) Weniger einfach wäre folgende Interpretation, welche die Bildung eines Diphenylens involvirt : Die Quecksilberverbindung zerlegt sich zuerst in Diphenyl, Essigsäureanhydrid und Quecksilberoxyd, der O desselben verbrennt aber das Diphenyl augenblicklich zu Diphenylen (unter Bildung von H_2O, welches das Essigsäureanhydrid in Essigsäure umwandelt), das Diphenylen zerfällt (siehe oben S. 102) endlich in Kohle, Benzol und Diphenyl :

1) $2\left(\begin{matrix}C_6H_5 \\ C_2H_3O\text{-}O\end{matrix}\!\!>\!Hg\right) = 2Hg + 2C_2H_4O_2 + C_{12}H_8;$

2) $2(C_{12}H_8) = 6C + C_6H_6 + \begin{matrix}C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5\end{matrix}.$

Eben so wenig gelang uns die Darstellung des Phenyläthers durch Destillation der Essigsäureverbindung mit Schwefel. Es resultirten aus der Zersetzung Schwefelquecksilber, Benzol, Essigsäure und Essigsäureanhydrid, und zwei schwefelhaltige Körper, von welchen der eine, zwischen 285 und 295^0 siedend, wahrscheinlich Phenylsulfür = $\frac{C_6H_5}{C_6H_5}>S$ war; der andere, nur in sehr kleiner Menge auftretende Körper blieb nach dem Abdestilliren des Phenylsulfürs Anfangs ölförmig zurück, erstarrte aber allmälig zu kleinen rhombischen Täfelchen.

Versuche zur Darstellung eines nitrirten Quecksilberdiphenyls. — Nitrirte organische Quecksilberverbindungen von Alkoholradicalen sind bislang unseres Wissens nicht bekannt. Es schien uns deshalb nicht unwichtig, Versuche zur Darstellung derselben anzustellen. Leider haben dieselben zu keinem Resultat geführt.

Dafs concentrirte Salpetersäure äufserst energisch auf Quecksilberdiphenyl einwirkt, unter Bildung von salpetersaurem Quecksilber(oxyd) und von Nitroderivaten des Benzols, ist oben schon erwähnt worden. Versuche, durch Anwendung möglichst niedriger Temperaturen aus der Quecksilberverbindung und rauchender Salpetersäure eine nitrirte Quecksilberverbindung zu erhalten, mislangen ohne Ausnahme unter den verschiedensten Bedingungen. Selbst bei einer Temperatur von —15^0 war die Einwirkung so heftig, dafs sich der gröfseste Theil der Quecksilberverbindung unter Verkohlung zerlegte, gleichgültig, ob dieselbe in trockenem Zustande oder in einer Lösung (Kohlenstoffsulfid) mit der Säure zusammentraf.

Wir glaubten dann, dafs es möglich sein würde, durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitrobrombenzol Nitroquecksilberdiphenyl zu gewinnen :

$2(C_6H_4(NO_2)Br) + Na_2Hg$ könnte geben $\left.\begin{matrix}C_6H_4(NO_2)\\C_6H_4(NO_2)\end{matrix}\right>Hg + 2\,NaBr$, stellten uns nach den Angaben Kekulé's *) durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Brombenzol Nitrobrombenzol (Schmelzpunkt 125°) dar, lösten dasselbe in Benzol auf und liefsen Amalgam darauf einwirken. Die Masse färbte sich augenblicklich ohne Anwendung äufserer Wärme dunkelbraun, es bildete sich Bromnatrium. Nach Beendigung der Reaction enthielt die Benzollösung nur Spuren brauner harziger Körper; die nach Entfernung der Benzollösung bleibende Masse löste sich mit Zurücklassung des Quecksilbers leicht in Wasser auf; aus der alkalischen Lösung fällte Salzsäure braune harzige, theilweise in kohlensaurem Natrium lösliche, zur weiteren Untersuchung nicht einladende Körper. Sie enthielten kein Quecksilber.

Versuche zur Darstellung eines Oxyquecksilberdiphenyls. — An der Luft nimmt Quecksilberdiphenyl weder in trockenem Zustande, noch wenn es sich in Lösung befindet Sauerstoff auf. Eben so wenig wurde es bei 14tägigem Kochen mit trockenem Silberoxyd in Benzollösung in sauerstoffhaltige Körper übergeführt. Es fand allerdings eine geringe Reduction von metallischem Silber Statt, aber der dabei abgegebene Sauerstoff wurde höchst wahrscheinlich zur Oxydation des Benzols verbraucht. Durch Behandlung mit übermangansaurem Kalium wird es aber in ein sauerstoffhaltiges Product, dem wir die Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_5\text{-}Hg\text{-}O\\H\end{matrix}\right>O$ geben, sowie in Oxalsäure und Kohlensäure zerlegt.

Man kocht eine concentrirte wässerige Auflösung von übermangansaurem Kalium mit Quecksilberdiphenyl, bis die Mangansalzlösung unter Abscheidung von Mangansuperoxyd sich vollständig entfärbt hat, filtrirt von diesem und dem un-

*) Diese Annalen CXXXVII, 166.

zersetzt gebliebenen Quecksilberdiphenyl ab; die ablaufende stark alkalische farblose Flüssigkeit enthält die Kaliumverbindung des Körpers $\left.\begin{matrix}C_6H_5\text{-}Hg\text{-}O\\H\end{matrix}\right>O$, ferner kohlensaures Kalium und oxalsaures Kalium. Sie braust mit Säuren (HCl) stark auf und es scheidet sich die Oxyquecksilberverbindung als weifses Pulver ab. Das Filtrat enthält die Oxalsäure; sie wurde als Calciumsalz gefällt und an ihren bekannten Reactionen erkannt. Zur weiteren Reinigung der Oxyverbindung krystallisirt man sie aus vielem heifsem Wasser um.

Sie bildet ein weifses geruchloses Pulver, kaum löslich in kaltem Wasser, löslicher in heifsem Wasser, Alkalien und kohlensauren Alkalien, in letzteren unter Austreibung der Kohlensäure.

Sie ist beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt flüchtig und sublimirt in kleinen, äufserst lockeren glasglänzenden Krystallen, die bei 251 bis 252° schmelzen. Die Dämpfe reizen die Respirationsorgane heftig.

0,3005 Grm. der Verbindung gaben 0,2550 CO_2 und 0,0460 H_2O.

	Berechnet für $\left.\begin{matrix}C_6H_5\text{-}Hg\text{-}O\\H\end{matrix}\right>O$		Gefunden
C_6	72	23,2	23,1
H_6	6	2,0	1,7
Hg	200	64,5	—
O_2	32	10,3	—
	310.		

Die Verbindung besitzt einen ausgesprochenen sauren Character, weshalb wir auch in ihr die Gruppe OH annehmen; sie löst sich, wie schon oben erwähnt wurde, in Alkalien und kohlensauren Alkalien und wird aus ihrer Lösung durch Säuren wieder abgeschieden. Ihre wässerige Lösung reagirt sauer. Durch Jod wird sie unter Bildung von Quecksilberjodid zersetzt, beim Glühen mit Kalk giebt sie Quecksilber und ein krystallinisches Sublimat.

Die Bildung dieser Verbindungen könnte so vor sich gehen, dafs zunächst sich das Quecksilberdiphenyl nach Gleichung

$$\frac{C_6H_5}{C_6H_5}\Big>Hg + 2O = \frac{C_6H_5\text{-}Hg\text{-}O}{H}\Big>O + C_6H_4$$

in die Oxyverbindung und in Phenylen oder ein Polymeres zersetzt und dafs das Phenylen dann weiter zu Oxalsäure und schliefslich zu Kohlensäure oxydirt würde:

$$C_6H_4 + 14\,O = 6\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Weitere Versuche mit der Oxyverbindung müssen ergeben, ob die für dieselbe angenommene Structurformel die richtige ist oder nicht.

Versuch zur Darstellung des Phenyläthers durch Einwirkung von Cl_2O *auf Quecksilberdiphenyl.* — Es war möglich, dafs aus Unterchlorigsäureanhydrid und Quecksilberdiphenyl sich nach Gleichung:

$$(C_6H_5)_2Hg + Cl_2O = (C_6H_5)_2O + HgCl_2$$

Phenyläther bildete.

Der Versuch wurde so angestellt, dafs das aus trockenem Chlor durch Ueberleiten über eine lange Schicht von gefälltem und bei 300° getrocknetem Quecksilberoxyd entstehende, von Chlor vollkommen freie Anhydrid in eine Uförmige, von Eis umgebene Röhre hineingeleitet wurde, in welcher sich das Quecksilberdiphenyl befand. Es fand sehr bald Einwirkung Statt unter Feuererscheinung und Abscheidung von Kohle. Das entstandene Product bestand aber aus $HgCl_2$, Chlorbenzol und vorwiegend aus Quecksilbermonophenylchlorür, welches aus vielem heifsem Benzol in schönen Täfelchen, deren Schmelzpunkt bei 250° lag, erhalten wurde und in allen Eigenschaften mit dem aus Cl und Quecksilberdiphenyl entstehenden übereinstimmte.

Die Producte deuten darauf hin, dafs das Unterchlorig-

säureanhydrid wie freies Chlor gewirkt hatte; der Sauerstoff desselben war bei der Reaction *nicht* verwandt worden.

Einwirkung von Bromäthylen auf Quecksilberdiphenyl. — Wir vermutheten, dafs sich Quecksilberdiphenyl und Bromäthylen nach Gleichung :

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>Hg + \begin{matrix}CH_2Br\\|\\CH_2Br\end{matrix} = HgBr_2 + \begin{matrix}C_6H_5\text{-}CH_2\\|\\C_6H_5\text{-}CH_2\end{matrix}$$

zu Quecksilberbromid und Dibenzyl umsetzen würden. Beide Körper reagiren aber nicht in diesem Sinne auf einander.

Beim Kochen von Quecksilberdiphenyl mit Bromäthylen (Siedepunkt 132°) unter gewöhnlichem Druck findet keine Reaction statt. Schliefst man dieselben, indem man einen Ueberschufs von Bromäthylen anwendet, in Röhren ein, erhitzt 6 bis 10 Stunden auf 180 bis 200°, so ist Zersetzung eingetreten. Der Röhreninhalt besteht aus einer blätterig-krystallinischen Masse, welche auf einem Filter gesammelt, mit Aether zur Entfernung des unzersetzten Bromäthylens abgespült und aus vielem heifsem Benzol umkrystallisirt wird. Die so erhaltenen Krystalle bestehen aus dem oben ausführlich beschriebenen Monophenylquecksilberbromür $\begin{matrix}C_6H_5\\Br\end{matrix}\!\!>Hg$, mit welchem sie in jeder Hinsicht übereinstimmen.

0,2350 Grm. gaben 0,1315 Hg = 56,0 pC. und 8,1230 AgBr = 22,3 pC. Br.

C_6H_5HgBr enthält = 56,0 pC. Hg und 22,4 pC. Br.

Das aufser dieser Verbindung unzweifelhaft entstehende Zersetzungsproduct haben wir noch nicht aus dem überschüssigen Bromäthylen isoliren können. Wir vermuthen, dafs die Reaction im Sinne folgender Gleichung :

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>Hg + C_2H_4Br_2 = \begin{matrix}C_6H_5\\Br\end{matrix}\!\!>Hg + \begin{matrix}C_6H_5\\|\\C_2H_4Br\end{matrix}$$

vor sich geht, dafs sich also aufser Phenylquecksilberbromür Bromäthylphenyl bildet.

Quecksilberphenylbromür blieb beim mehrstündigen Erhitzen mit Bromäthylen im geschlossenen Rohr auf 250° unverändert.

Versuche zur Darstellung von Zinkdiphenyl, Kupfer- und Eisendiphenyl aus Quecksilberdiphenyl. — Die Versuche zur Darstellung von Kupfer- und Eisendiphenyl aus Quecksilberdiphenyl haben keinen Erfolg gehabt. Weder beim directen Zusammenschmelzen der Quecksilberverbindung mit aus Eisenoxyd reducirtem Eisen oder aus Kupferoxyd dargestelltem Kupfer, noch beim Erhitzen der Körper im geschlossenen Rohre auf 200° 6 bis 8 Stunden, fand Bildung der gesuchten Verbindungen statt. Bei Destillation des Quecksilberdiphenyls mit Kupfer ward aufser metallischem Quecksilber fast nur Diphenyl, wenig unzersetztes Quecksilberdiphenyl im Destillat gefunden. Da nun, wie oben gezeigt worden ist, das Quecksilberdiphenyl so gut wie unzersetzt flüchtig ist, so kann man vielleicht annehmen, dafs das Kupfer das Quecksilber bei der Destillation amalgamirt und so Diphenyl aus dem Quecksilberdiphenyl in Freiheit setzt, oder dafs vorübergehende Bildung von Kupferdiphenyl stattfindet. Auch bei Destillation von Quecksilberdiphenyl mit Eisen wurden gröfsere Mengen von Diphenyl beobachtet, als bei Destillation des Quecksilberdiphenyls für sich aufzutreten pflegen.

Beim Destilliren von Quecksilberdiphenyl mit überschüssigem Zink oder beim Erhitzen der Körper in geschlossenen Röhren auf 180° findet neben Bildung von Zinkamalgam Bildung von Zinkdiphenyl statt. Die Untersuchung dieses Körpers behalten wir uns vor.

Natrium wirkt auf eine Lösung von Quecksilberdiphenyl in Benzol beim Kochen unter Bildung von Natriumamalgam

und in Benzol unlöslicher, noch nicht näher untersuchter brauner Körper ein.

Durch Einwirkung von *Phosphorchlorür* auf Quecksilberdiphenyl läfst sich wahrscheinlich Triphenylphosphin gewinnen. Erhitzt man im geschlossenen Rohre Phosphorchlorür mit Quecksilberdiphenyl einige Stunden auf 180°, so hat sich in der Flüssigkeit eine reichliche Menge des an seiner Krystallform u. s. w. leicht kenntlichen Quecksilbermonophenylchlorürs gebildet. Die Bildung dieses Körpers weist darauf hin, dafs wahrscheinlich folgende Reaction stattgefunden hat :

$$3\left(\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\Big\rangle Hg\right) + PCl_3 = 3\,\begin{matrix}C_6H_5\\Cl\end{matrix}\Big\rangle Hg + \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\Big\rangle P$$

Triphenylphosphin.

Mit weiteren Versuchen zur Isolirung des Triphenylphosphins ist der Eine von uns beschäftigt.

Greifswald, Anfang August 1869.

Ueber die directe Umwandlung von Gährungsbutyljodür in Trimethylcarbinol und dessen Essigäther;

von *Eduard Linnemann.*

Wurtz giebt in seiner Untersuchung über Gährungsbutylalkohol an, dafs er durch Behandeln des bei 121° C. siedenden Jodürs dieses Alkohols mit trockenem essigsaurem Silber, welche Substanzen erst im Wasserbade auf einander einwirken, den bei 114° C. siedenden Essigäther dieses Alkohols erhalten habe.

Ich hatte Gelegenheit, mich mit einem vollkommen reinen, bei 120° C. siedenden Butyljodür von der Richtigkeit dieser Angabe zu überzeugen. Der aus dem so gewonnenen Aether durch Verseifen erhaltene Alkohol war nach Siedepunkt und nach den Producten der Oxydation mit dem ursprünglichen Gährungsalkohol identisch.

Allein schon bei Anwendung von Eisessig neben demselben Jodür und dem essigsauren Silber erhielt ich einen bereits viel niedriger siedenden Essigäther und Alkohol. Die ersten Antheile, die bei 82 bis 90° C. übergehenden Theile des Alkohols hatten die Eigenschaft, in einem Kältegemisch zu erstarren und nach allen Verhältnissen in Wasser löslich zu sein.

Ganz anders endlich fällt das Resultat aus, wenn man das essigsaure Silber gewissermafsen im Status nascens in Anwendung bringt, d. h. ein Gemenge von Jodür und Eisessig auf frisch gefälltes, scharf ausgeprefstes, also noch feuchtes Silberoxyd tropfen läfst. Die Reaction beginnt sofort und beendet sich unter Gasentwickelung im Wasserbade; aber man erhält aus dem Gährungsbutyljodür fast ausschliefslich nur Trimethylcarbinol und dessen essigsaure Verbindung.

Diese Erfahrung über eine so unerwartete Leichtigkeit, mit welcher innerhalb der Fettalkoholreihe schon bei den Anfangsgliedern Isomerirung eintritt, fordert wohl zur äufsersten Vorsicht bei Verfolgung der Derivate eines Alkohols auf.

Es knüpft sich an diese Beobachtung die Frage, ob sich andere Jodüre, und diese nur allein oder auch die Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoffderivate der Alkohole, ähnlich verhalten werden.

Man kennt bis jetzt nur zwei relativ einfache Reactionen, bei welchen keine Aenderung der Werthigkeit des Radicals eintritt und Isomerirung der Alkohole beobachtet wurde. Erstens : die Zersetzung der salpetrigsauren Aminbasen;

zweitens : die hier beschriebene Umwandlung der Jodüre, welche höchst wahrscheinlich eine allgemeinere ist.

Zweck der vorliegenden Notiz ist, mir das Recht vorzubehalten, diese zwei von mir beobachteten Reactionen ungestört in all den Fällen vorderhand selbst verfolgen zu können, in welchen mir diefs im Interesse der Abrundung meiner „Ueber den Aufbau der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern" begonnenen Untersuchungsreihe wünschenswerth scheint, und zu verhüten, dafs ich durch anderweitige, in mein Gebiet eingreifende Versuche zu einer weniger gründlichen Verfolgung meiner Aufgabe gedrängt werden könnte.

Lemberg, den 24. März 1870.

Neue Synthese des Phenols;

von *M. Berthelot* *).

Von dem Gedanken geleitet, die sonderbaren Eigenschaften des Phenols, $C_{12}H_6O_2$, aus denen des Acetylens, des fundamentalen Erzeugers des Benzins, $C_{12}H_6$, zu erklären, suchte ich das Acetylen, C_4H_2, zu einem entsprechenden Alkohol, $C_4H_2O_2$, umzuwandeln. Zu diesem Ende bediente ich mich absichtlich des Verfahrens, mittelst dessen Wurtz, Dusart und Kekulé das Benzin zu Phenol umgewandelt haben.

Ich habe zuerst das Acetylen mit rauchender Schwefelsäure vereinigt, was Acetylenoschwefelsäure sich bilden liefs, welche von der von mir früher mittelst gewöhnlicher Schwefelsäure erhaltenen Acetylschwefelsäure ganz verschieden ist. Denn die Acetylschwefelsäure wird durch einen Ueber-

*) Compt. rend. LXVIII, 539.

schufs von Wasser langsam zu Acetylalkohol und Schwefelsäure zersetzt, während die neue Säure der Einwirkung des siedenden Wassers widersteht. Das ist dieselbe Verschiedenheit, wie sie für die Aethylschwefelsäure und die Aethylenoschwefelsäure (Isäthionsäure) besteht. Ich habe das acetylenoschwefelsaure Kali dargestellt, ein schwierig krystallisirbares und in gewöhnlichem Alkohol lösliches Salz; ich habe dann dieses Salz durch schmelzendes Kali zersetzt. Ich habe auf diese Art nicht den gesuchten Alkohol $C_4H_2O_2$, sondern das Phenol $C_{12}H_6O_2$ selbst in beträchtlicher Menge erhalten.

Die Bildung des Phenols erklärt sich durch eine moleculare Condensation, welche der, das Acetylen zu Benzin umwandelnden analog ist. Es können nämlich

die Benzinoschwefelsäure $C_{12}H_6S_2O_6$ und

die Acetylenoschwefelsäure $C_4H_2S_2O_6 + nH_2O_2$

nur nach der Menge der in die Verbindung eingetretenen Schwefelsäure differiren, da das Benzin aus der Vereinigung von 3 Molecülen Acetylèn resultirt. Bei Einwirkung von Kalihydrat wird der Ueberschufs der Säure eliminirt und das Acetylen condensirt sich in demselben Momente wo es sich oxydirt :

$$3\,C_4H_2 + O_2 = C_{12}H_6O_2,$$

in Folge eines ähnlichen Vorgangs, wie der ist, bei welchem sich das Benzin zu Phenol umwandelt :

$$C_{12}H_6 + O_2 = C_{12}H_6O_2.$$

Die characteristischen Eigenschaften des Phenols sind eine Folge seiner Erzeugung aus dem Acetylen, wie diefs die nachstehenden Formeln ersehen lassen :

Acetylen . . . . $C_4H_2\ (—)\ (—)$

Aethylenwasserstoff $C_4H_2(H_2)(H_2)$ Alkohol $C_4H_2(H_2)(H_2O_2)$

Benzin . . . . . $C_4H_2(C_4H_2)(C_4H_2)$ Phenol $C_4H_2(C_4H_2)(C_4H_2O_2)$.

Es begreift sich, dafs ein von $C_4H_2O_2$ abgeleiteter Alkohol ganz andere Eigenschaften zeigen mufs, als ein eigentlicher, von H_2O_2 abgeleiteter Alkohol.

Neue Synthese der Essigsäure vom Acetylen aus;

von *Demselben* *).

Für die Umwandlung des Acetylens, d. h. des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs in Essigsäure reicht es hin, diesen Kohlenwasserstoff durch Zufügen von Wasserstoff in Aethylen überzuführen, dieses durch Zufügen von Wasser in Alkohol, und den letzteren durch Oxydation in Essigsäure.

$$C_4H_2 + H_2 = C_4H_4\,; \quad C_4H_4 + H_2O_2 = C_4H_6O_2\,;$$
$$C_4H_6O_2 + O_4 = C_4H_4O_4 + H_2O_2.$$

Das Acetylen C_4H_2 wird so zu $C_4H_2(H_2)O_4$.

Nach dem folgenden Verfahren kommt man rascher zum Ziele.

Man braucht nur das Acetylenchlorür mit wässeriger Kalilauge auf etwa 230⁰ oder mit alkoholischer Kalilösung (10 Stunden lang) auf 100⁰ zu erhitzen, um eine grofse Menge Essigsäure entstehen zu lassen.

$$C_4H_2Cl_2 + 3\,KHO_2 = C_4H_3KO_4 + 2\,KCl + H_2O_2.$$
$$\text{d. h. } C_4H_2Cl_2 + 2\,H_2O_2 - 2\,HCl = C_4H_2O_2,\, H_2O_2 = C_4H_4O_4.$$

Das Acetylenchlorid giebt mit alkoholischer Kalilösung bei 100⁰ eine gewisse Menge Glycolsäure :

$$C_4H_2Cl_4 + 5\,KHO_2 = C_4H_3KO_6 + 4\,KCl + 2\,H_2O_2,$$
$$\text{d. h. } C_4H_2Cl_4 + 3\,H_2O_2 - 4\,HCl = C_4H_2O_4,\, H_2O_2 = C_4H_4O_6.$$

Durch Erhitzen mit wässeriger Kalilauge auf 230⁰ erhält man Oxalsäure, d. h. das Zersetzungsproduct der Glycolsäure.

Hier ist der Ort, an die früheren Versuche von mir und die von Geuther über die Umwandlung des vierfach-gechlorten Aethylenchlorids C_4Cl_6 zu Oxalsäure C_4O_6, H_2O_2 mittelst alkoholischer oder wässeriger Kalilösung zu erinnern :

*) Compt. rend. LXIX, 567.

C_4Cl_6 giebt C_4O_6, H_2O_2 o. $C_4H_2O_8$,
$C_4H_2Cl_4$ giebt $C_4H_2O_4$, H_2O_2 o. $C_4H_4O_6$,
$C_4H_2Cl_2$ „ $C_4H_2O_2$, H_2O_2 o. $C_4H_4O_4$.

Nach der Theorie sollten die oben genannten Chlorverbindungen, als den Chlorwasserstoffsäureäthern vergleichbar, mehratomige Alkohole (oder ihre Aether und Aethylderivate) liefern, aber die Einwirkung des Kali's unter den hier beschriebenen Umständen veranlafst die Bildung der Säuren, welche von diesen Alkoholen um die Elemente des Wassers differiren, weil die Salze dieser Säuren beständiger sind und sich unter stärkerer Wärmeentwickelung bilden.

Berichtigung zu der Ableitung des Avogadro'schen Gesetzes;

von *Karl Zöppritz.*

Zu der in diesen Annalen, Suppl.-Bd. VII, S. 348, gegebenen Ableitung des Avogadro'schen Gesetzes bin ich leider genöthigt, eine Berichtigung zu geben. Jener Beweis beruht nämlich, worauf mich Hr. Horstmann freundlichst aufmerksam machte, auf der Anwendung einer unvollständigen Formel.

Wenn man aus der Clausius'schen Formel :

$$pv = {}^1/_3\, nmu^2$$

und dem Ausdrucke des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes :

$$pv = \alpha p_0 v_0\, T$$

den Quotienten bildet :

$$T = \frac{1}{3\alpha p_0} \cdot \frac{n}{v_0}\, mu^2,$$

so ist die von mir mit N bezeichnete Gröfse

$$N = \frac{n}{v_0}$$

eine Constante, weil n sowohl als v_0 durch das Gewicht q der angewandten Gasmenge bestimmt sind. Es ist nämlich

$$q = nmg$$

und wenn s das Gewicht der Raumeinheit des Gases, also sein specifisches Gewicht ist:

$$q = v_0 s$$

folglich:

$$N = \frac{n}{v_0} = \frac{s}{mg}.$$

Es ist demnach N eine jedem Gase eigenthümliche Constante, und die Gleichung:

$$T = KNmu^2$$

erfüllt also ohne Weiteres für jedes Gas die Forderung, welche durch die Betrachtung von S. 351 (unten) an T gestellt wird.

Demnach kann man nicht mehr den Schlufs für *verschiedene* Gase ziehen, sondern es bleibt Nichts übrig, als das Verhalten zweier indifferenten Gase bei der Mischung zu betrachten und sich etwa dem von Naumann (in der meinem Aufsatz vorausgehenden Arbeit S. 346) eingehaltenen Gedankengang anzuschliefsen.

Ausgegeben am 6. Mai 1870.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CLIV. Bandes zweites Heft.

Untersuchungen über einige Derivate der Zimmtsäure;

von *Carl Glaser.*

Dritte Abhandlung.

In der vorhergehenden Abhandlung über Zimmtsäurederivate*) habe ich die Verbindungen beschrieben, welche durch Addition von unterchloriger oder unterbromiger Säure zu Zimmtsäure entstehen; dieselben sind als *substituirte Phenylmilchsäuren* betrachtet worden. Von diesen Verbindungen ausgehend wurde durch Rücksubstitution der Haloïde durch Wasserstoff die entsprechende normale Säure, die *Phenylmilchsäure*, isolirt; durch Abspaltung von ClH oder BrH konnte eine *Phenyloxyacrylsäure* erhalten werden; die normalen oder die substituirten *Phenylmilchsäuren* lieferten endlich bei Behandlung mit Chlor- oder Bromwasserstoff *Substitutionsproducte der Phenylpropionsäure* durch Ersetzung der Hydroxylgruppe durch das Haloïd.

So gaben die Phenyl*chlor*milchsäure mit *Brom*wasserstoff und die Phenyl*brom*milchsäure mit *Chlor*wasserstoff zwei Säuren, die als *Phenylchlorbrompropionsäuren* bezeichnet

*) Diese Annalen CXLVII, 78.

wurden. Da in dem Verhalten derselben keine Unterschiede bemerkt werden konnten, wurden dieselben für identisch gehalten, aus ihrer Identität gefolgert, dafs Cl und Br mit demselben Kohlenstoffatome in Bindung stehe und hieraus endlich der weitere Schlufs gezogen, in der Zimmtsäure sei *ein* Kohlenstoffatom, welches *zwei freie* Affinitäten trage.

Die weiteren Ergebnisse meiner Untersuchungen über diese aromatische Säure waren nicht nur nicht dazu angethan, diese Ansicht zu bestätigen, sie zwingen mich im Gegentheil dazu, die von Erlenmeyer *) vorgeschlagene Formel als den richtigsten Ausdruck für die Constitution der Zimmtsäure anzuerkennen.

Im Nachfolgenden werde ich die Säure beschreiben, welche durch Entziehung zweier Wasserstoffatome aus der Zimmtsäure erhalten werden konnte. Ich habe dieselbe *Phenylpropiolsäure* genannt; dieser Säure entspricht ein Kohlenwasserstoff, der als *phenylirtes Acetylen* anzusehen ist und welcher aus dem Aethylbenzol und dem Styrol durch Wasserstoffentziehung gleichfalls gebildet wird.

Die Zusammengehörigkeit dieser Körper unter sich und ihre Verwandtschaft zu den vom Aethan derivirenden Kohlenwasserstoffen ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich :

Aethan . . . . $\begin{array}{l} H.CH_2 \\ \quad | \\ H.CH_2 \end{array}$

Aethylen . . . $\begin{array}{l} H.CH \\ \quad \| \\ H.CH \end{array}$

Acetylen . . . $\begin{array}{l} H.C \\ \quad ||| \\ H.C \end{array}$

Phenylpropionsäure . . (Hydrozimmtsäure)	$\begin{array}{r} C_6H_5.CH_2 \\ | \\ CO_2H.CH_2 \end{array}$	Aethylbenzol	$\begin{array}{r} C_6H_5.CH_2 \\ | \\ H.CH_2 \end{array}$
Phenylacrylsäure . . . . (Zimmtsäure)	$\begin{array}{r} C_6H_5.CH \\ \| \\ CO_2H.CH \end{array}$	Aethenylbenzol . . . (Styrol)	$\begin{array}{r} C_6H_5.CH \\ \| \\ H.CH \end{array}$

---

*) Erlenmeyer, diese Annalen CXXXVII, 327.

Phenylpropiolsäure . . . $\begin{array}{l} C_6H_5 . C \\ \quad\ \ ||| \\ CO_2H . C \end{array}$ Acetenylbenzol . . . . $\begin{array}{l} C_6H_5 . C \\ \quad\ \ ||| \\ \ \ H . C . \end{array}$

Die verwandtschaftlichen Beziehungen dieser Gruppen werden bei der folgenden Beschreibung der Bildung und Eigenschaften der Phenylpropiolsäure und des Acetenylbenzols noch mehr hervortreten, und es wird kein Zweifel darüber bleiben, dafs, so lange man sich das Aethylen nach dem Schema $CH_2{=}CH_2$ constituirt denken wird, die Zimmsäure durch die Formel $C_6H_5 . CH{=}CH . CO_2H$ ausgedrückt werden mufs.

I. Phenylpropiolsäure, $C_9H_6O_2$.

Man kennt zwei isomere Säuren, welche der Formel $C_6H_5 . C_3H_3O_2$ entsprechen. Es sind diefs :

die *Zimmtsäure* (Phenylacrylsäure) . . . . . . $\begin{array}{l} C_6H_5 . CH \\ \quad\ \ || \\ CO_2H . CH \end{array}$

und

die *Atropasäure* (Phenylpseudoacrylsäure) . . . . . . $\begin{array}{l} C_6H_5 \\ CO_2H \end{array}\!\!>C{=}CH_2$.

Denkt man sich die Carbonylgruppen in beiden Säuren durch Br ersetzt, so entstehen zwei isomere gebromte Kohlenwasserstoffe; es sind diefs aller Wahrscheinlichkeit nach :

das *α Bromstyrol* (Aethenylbenzolbromid) . . . . . . $\begin{array}{l} C_6H_5 . CH \\ \quad\ \ || \\ \ \ Br . CH \end{array}$

und

das *β Bromstyrol* (Aethenylbenzolpseudobromid) . . . . . . $\begin{array}{l} C_6H_5 \\ Br \end{array}\!\!>C{=}CH_2$.

Als *α Bromstyrol* ist der gebromte Kohlenwasserstoff anzusehen, der aus dem Styrolbromür durch Zersetzung mit weingeistigem Kali sich bildet; denn er liefert nach Swarts beim Behandeln mit Natrium und Kohlensäure *Zimmtsäure*. Die isomere Verbindung, welche beim Kochen der Phenylbibrompropionsäure mit Wasser entsteht *), also

*) Siehe diese Annalen CXLVII, 84.

das Bromatom ebenfalls in der Seitenkette enthält, ist demnach durch die zweite der obigen Formeln auszudrücken und als *β Monobromstyrol* zu bezeichnen.

In der Hoffnung, durch Ersetzung des Haloïds durch Carbonyl in dem *β* Bromstyrol eine Synthese der Atropasäure ausführen zu können, liefs ich auf die gebromte Verbindung Natrium und Kohlensäure einwirken, und war überrascht, eine neue Säure zu erhalten, der nicht die Formel $C_9H_8O_2$ zukam, sondern die zwei Wasserstoffatome weniger im Molecul enthielt. Ich fand dann, dafs dieselbe Säure $C_9H_6O_2$ aus der *α* Bromzimmtsäure $C_9H_7BrO_2$ durch Abspaltung von BrH erzeugt werden kann, und bezeichnete die neue Säure als *Phenylpropiolsäure*, weil sie ihrem ganzen Verhalten nach zur Phenylpropionsäure in demselben Verhältnisse steht, wie die von Overbeck*) auf ähnliche Weise erhaltene Stearolsäure zur Stearinsäure.

1) Bildung der Phenylpropiolsäure aus dem β Bromstyrol.

Bei Ausführung der im Folgenden beschriebenen Reaction wurden im Allgemeinen die von Kekulé**) gegebenen Anweisungen zur Synthese aromatischer Säuren aus gebromten Kohlenwasserstoffen befolgt.

30 Grm. wohlgetrockneten *β* Bromstyrols wurden mit dem dreifachen Volumen absoluten Aethers versetzt, die erforderliche Menge Natrium in feingeschnittenen Scheiben zugegeben und durch die in einem langhalsigen Ballon befindlichen Reagentien ein mäfsiger Strom trockener Kohlensäure geleitet. Ich fand es zweckmäfsig, das Ausmündungsrohr für die Kohlensäure einige Centimeter unter Quecksilber tauchen zu lassen, um einen gewissen Druck im Apparate

*) Overbeck, diese Annalen CXL, 39.

**) Kekulé, diese Annalen CXXXVII, 178.

zu haben. Sobald der Kolbeninhalt sich zu erwärmen beginnt, mufs einer heftigen Reaction durch Eintauchen des Gefäfses in kaltes Wasser vorgebeugt werden. Nach beendigter Einwirkung wird die breiige Masse auf ein Filter gegeben und einigemale mit Aether gewaschen, um harzige Nebenproducte auszuziehen. Man prefst den Salzrückstand gut aus und vertheilt den Prefsrückstand auf einem flachen Teller, den man zur Oxydation überschüssigen Natriums der Luft aussetzt. Die Salze werden dann in Wasser gelöst und durch ein nasses Filter filtrirt; aus dem Filtrate fällt Salzsäure die neugebildete Säure in gelblichen Flocken. Zur Reinigung derselben wurde das Barytsalz dargestellt, durch Anwendung von Barytwasser und Ausfällen des überschüssigen Baryums als Carbonat ein grofser Theil der Unreinigkeiten eliminirt, die Säure von Neuem gefällt und schliefslich durch Umkrystallisiren aus Wasser und Schwefelkohlenstoff vollkommen rein erhalten. Zwei gelungene Operationen der Art lieferten zusammen etwa 10 Grm. reiner Phenylpropiolsäure.

Die *Phenylpropiolsäure* aus Schwefelkohlenstoff oder aus Wasser krystallisirt bildet seidenglänzende, lange weifse Nadeln, die bei 136 bis 137° schmelzen und schon bei dieser Temperatur in langen weifsen Nadeln sublimiren. Unter Wasser schmilzt die Säure bei etwa 80° zu einem farblosen Oele, das sich bei weiterem Erwärmen löst. Die heifse wässerige Lösung wird beim Erkalten milchig getrübt und erfüllt sich dann mit den oben beschriebenen blendend weifsen Nadeln. Dieselben sind in Aether und namentlich in Alkohol sehr leicht löslich.

Die so gewonnene Phenylpropiolsäure gab nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei der Analyse folgende Zahlen :

1. 0,2208 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt 0,5969 CO_2 und 0,0855 H_2O.

2. 0,2059 Grm. Substanz gaben 0,5588 CO_2 und 0,0793 H_2O.

Hieraus berechnen sich :

	berechnet		gefunden	
C_9	108	73,96	73,72	73,98
H_6	6	4,12	4,11	4,09
O_2	32	21,92	—	—
	146	100,00.		

Die Zusammensetzung der so erhaltenen Säure läfst sich demnach durch die Formel $C_9H_6O_2$ ausdrücken.

Das *Baryumsalz* der neuen Säure wurde durch allmäliges Verdunsten einer mäfsig concentrirten Lösung über H_2SO_4 gewonnen und dabei zwei verschiedene Formen beobachtet, die sich durch den Krystallwassergehalt unterscheiden. Das Salz $(C_9H_5O_2)_2Ba + 3H_2O$ schied sich bei niedriger Lufttemperatur in breiten Blättern ab; bei gewöhnlicher Temperatur wurden breite, zu Büscheln vereinigte Nadeln von der Zusammensetzung $(C_9H_5O_2)_2Ba + 2H_2O$ erhalten.

Analysen :

I. Breite, dünne, zu Gruppen vereinigte Blätter; lufttrocken :

0,4306 Grm. Substanz verloren nach 5stündigem Trocknen im Luftstrome bei 110 bis 112° 0,0492 Wasser, entsprechend 11,42 pC. H_2O.

0,3814 Grm. Substanz gaben 0,2087 $BaSO_4$ = 32,16 pC. Ba.

Demnach :

	gefunden	berechnet
H_2O	11,42	11,23
Ba	32,16	32,04

für die Formel : $(C_9H_5O_2)_2Ba + 3H_2O$.

II. Platte, zu Büscheln vereinigte Nadeln; lufttrocken :

0,3510 Grm. Substanz verloren nach 5stündigem Trocknen bei 110 bis 112° 0,0284 Wasser oder 8,09 pC. H_2O.

0,3226 Grm. Substanz gaben 0,1754 $BaSO_4$ oder 31,97 pC. Ba.

Demnach :

	gefunden	berechnet
H_2O	8,09	8,12
Ba	31,97	32,04.

Das *Silbersalz* dieser Säure bildet einen weifsen flockigen, in Wasser wenig löslichen Niederschlag.

Nachdem durch die Analysen der freien Säure sowie ihres Baryumsalzes ihre Zusammensetzung der Formel $C_9H_6O_2$ entsprechend gefunden worden war, behandelte ich dieselbe mit Brom, mit nascirendem Wasserstoff, sowie mit Oxydationsmitteln, um Aufschlufs über ihre Constitution zu erhalten. Hierbei ergab sich, dafs die Phenylpropiolsäure 4 Bromatome aufnimmt, ferner, dafs sie durch Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen in Phenylpropionsäure übergeführt werden kann, endlich, dafs mit Leichtigkeit Benzoësäure aus ihr erhalten wird.

Verhalten gegen Brom. — Beim Einführen der Phenylpropiolsäure in eine Bromatmosphäre schmilzt dieselbe und wird nach beendigter Reaction in eine krystallinische Masse verwandelt, ohne dafs merkliche Mengen von Bromwasserstoffsäure auftreten.

1,57 Grm. Phenylpropiolsäure wurden auf einem Uhrglas in eine Glocke gebracht, in welcher sich ein Schälchen mit Brom befand. Nach beendigter Einwirkung wurde das Uhrglas mit dem Bromadditionsproduct zur Entfernung überschüssigen Broms in eine Glocke über Aetzkalk gestellt und dann gewogen. Die Schale hatte um 3,72 Grm. zugenommen. Für eine Aufnahme von 2 Mol. Br würde sich eine Zunahme von 3,44 Grm. berechnen.

Die neue Säure hatte demnach 4 Atome Brom aufgenommen; das entstandene Product glich in seinem Verhalten gegen kochendes Wasser vollständig der Phenylbibrompropionsäure, und ich sehe daher dasselbe als eine Phenyltetrabrompropionsäure an; auf die weitere Untersuchung des nur

schwierig und schlecht krystallisirenden Körpers habe ich Verzicht geleistet.

Verhalten gegen Natriumamalgam. — Ein Theil der synthetisch gewonnenen Phenylpropiolsäure wurde mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung behandelt; unter starker Wärmeentwickelung tritt eine Reaction ein, deren Beendigung sich durch reichliche Wasserstoffentwickelung zu erkennen giebt. Beim Uebersättigen der stark alkalisch reagirenden Lösung mit Salzsäure schieden sich Oeltropfen aus, die bald erstarrten. Die neugebildete Säure wurde in ein Baryumsalz übergeführt, das beim Eindampfen über Schwefelsäure aus platten Nadeln gebildete Gruppen absetzte.

Ueber Schwefelsäure getrocknet gaben dieselben folgende Zahlen bei der Analyse :

0,4892 Grm. Substanz verloren beim Trocknen bei 130° 0,0386 Wasser, entsprechend 7,89 pC. H_2O.

0,4506 Grm. Substanz gaben 0,2429 $BaSO_4$ oder 31,67 pC. Ba.

Für *hydrozimmtsaures Baryum* $(C_9H_9O_2)_2Ba + 2H_2O$ berechnen sich 7,64 pC. H_2O und 31,49 pC. Ba.

Die aus dem Baryumsalz abgeschiedene Säure glich der Phenylpropionsäure in allen Eigenschaften; ihr Schmelzpunkt lag bei 45 bis 46°, während für Hydrozimmtsäure derselbe bei 47° bestimmt wurde.

Verhalten gegen Oxydationsmittel. Die Phenylpropiolsäure wird von chromsaurem Kali und Schwefelsäure mit Leichtigkeit oxydirt; aus der erkalteten Lösung scheidet sich Benzoësäure in flachen Nadeln ab, die nach dem Sublimiren den Schmelzpunkt 119 bis 120° zeigten.

Die Reaction, nach welcher sich die Säure $C_9H_6O_2$ aus dem β Bromstyrol C_8H_7Br mit Na und CO_2 bildet, war unverständlich, bis mir die Eigenschaften des Acetenylbenzols C_8H_6 den Schlüssel zum Verständnifs derselben gaben. Wie nämlich weiter unten gezeigt werden soll, liefert dieser

Kohlenwasserstoff mit Natrium und Kohlensäure phenylpropiolsaures Natrium. Bei Bildung desselben Salzes aus dem Bromstyrol erscheint es wahrscheinlich, dafs zuerst unter Abspaltung von HBr Acetenylbenzol entstand, das bei Gegenwart von Natrium und Kohlensäure in die Phenylpropiolsäure überging.

2) Bildung der Phenylpropiolsäure aus der α Bromzimmtsäure.

Da die Phenylpropiolsäure sich von der Zimmtsäure durch einen Mindergehalt von H_2 unterscheidet, so lag die Vermuthung nahe, dafs sie sich durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus einer der beiden Monobromzimmtsäuren bilden würde; bekanntlich hat Overbeck*) in derselben Weise eine Ueberführung der Bromölsäure in die Stearolsäure erzielt. Ich fand nun in der That, dafs beide Bromzimmtsäuren beim Kochen mit alkoholischem Kali Bromkalium abscheiden, und zwar wird die *α Bromzimmtsäure* durch diese Behandlung in *phenylpropiolsaures Kalium* übergeführt; aus der *β Bromzimmtsäure* erhält man das Kalisalz einer *öligen Säure*, eine Reaction, auf welche schon Erlenmeyer**) aufmerksam gemacht hat und von deren Verfolgung ich daher Abstand genommen habe.

Ich glaubte anfänglich, die Isolirung der αBromzimmtsäure umgehen zu können, und hoffte durch die Einwirkung überschüssigen Kali's auf die Phenylbibrompropionsäure unter Abspaltung von 2 HBr direct Phenylpropiolsäure zu bekommen; unter den hierbei entstehenden Producten ist nun allerdings die Phenylpropiolsäure nachzuweisen; sie entsteht aber blofs in geringer Menge und ist schwer von den Nebenproducten zu trennen.

---

*) Overbeck, diese Annalen CXL, 39.

**) Erlenmeyer, Zeitschrift für Chemie 1866, 747.

Bei der Darstellung der isomeren Bromzimmtsäuren zu diesen Versuchen erhielt ich weitaus die gröfste Menge an βBromzimmtsäure. Da ich aber früher schon eine bequeme Methode zur Umwandlung derselben in die αSäure gefunden hatte, so konnte ich dieselbe hier mit Vortheil benutzen. Ich habe so circa 100 Grm. βBromzimmtsäure durch Behandeln mit rauchender Jodwasserstoffsäure in αBromzimmtsäure verwandelt.

Zur Darstellung der Phenylpropiolsäure aus αBromzimmtsäure wird letztere Verbindung in wenig heifsem Alkohol gelöst und heifse concentrirte alkoholische Kalilösung im Ueberschusse zugegeben. Es wird nun so lange auf dem Wasserbade gekocht, bis die entstandene feste Masse von bromzimmtsaurem Kali flüssig geworden ist und sich dafür ein krystallinischer Absatz von Bromkalium gebildet hat. Man dampft nun auf dem Wasserbade zur Trockne ein, löst in kaltem Wasser, filtrirt durch ein nasses Filter und fällt die Phenylpropiolsäure, die wie oben weiter gereinigt wird.

Die in blendend weifsen Nadeln erhaltene Säure zeigte denselben Schmelzpunkt, wie die synthetisch erhaltene Phenylpropiolsäure.

Von den Salzen wurde namentlich das gut characterisirte Baryumsalz der Phenylpropiolsäure in gröfseren Mengen mit etwa 50 Grm. reiner Säure dargestellt. Beim langsamen Abkühlen einer heifs gesättigten Lösung dieses Salzes wurden schöne quadratische Tafeln erhalten von der Zusammensetzung $(\Theta_9H_5\Theta_2)_2Ba + {}^1/_2 H_2\Theta$; das wasserfreie Salz erhält man in feinen Nadeln beim Kochen eines der wasserhaltigen mit starkem Alkohol. Auch das oben beschriebene Salz $(\Theta_9H_5\Theta_2)_2Ba + 2 H_2\Theta$ wurde beim Verdunsten über Schwefelsäure in denselben characteristischen Formen erhalten.

Phenylpropiolsaures Baryum, $(C_9H_5O_2)_2Ba + {}^1/_2H_2O$; schöne quadratische Tafeln; lufttrocken.

Wasserbestimmung : 4,6115 Grm. Substanz wurden im Luftstrome bei 110 bis 112° getrocknet. Verlust 0,1040 Grm., entsprechend 2,25 pC. aq.

Für obige Formel berechnet 2,06 pC. H_2O.

Baryumbestimmung : 0,3808 Grm. des bei 112° getrockneten Salzes gaben 0,2052 $BaSO_4$, entsprechend 31,66 pC. Ba.

Für obige Formel berechnen sich 32,04 pC. Ba.

Das *phenylpropiolsaure Kalium* ist ein in Wasser sehr lösliches Salz; beim Abdampfen dieser Lösung hinterbleibt es in Form eines weifsen krystallinischen Pulvers. Nach dem Trocknen bei 100° im Luftstrome giebt es bei der Analyse folgende Zahlen :

1. 0,3052 Grm. Substanz gaben 0,1444 K_2SO_4, entsprechend 21,24 pC. Ka.
2. 0,3095 Grm. Substanz gaben 0,1482 K_2SO_4, entsprechend 21,50 pC. Ka.

Für die Formel $C_9H_5O_2Ka$ berechnen sich 21,27 pC. Ka.

Das *phenylpropiolsaure Ammoniak* krystallisirt in farblosen, unregelmäfsig gekreuzten Prismen.

Das *phenylpropiolsaure Kupfer*, $(C_9H_5O_2)_2Cu + 4H_2O$. Beim Vermischen der Lösungen eines phenylpropiolsauren Salzes mit Kupfersulfat entsteht ein Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein in kleinen blauen rhombischen Blättchen erhalten werden kann. Dieselben werden bei 80 bis 90° schön grün unter Wasserverlust; gleichzeitig geht aber CO_2 weg und das Salz riecht nach Acetenylbenzol. Eine Wasserbestimmung war daher nicht ausführbar.

Analyse des lufttrockenen Salzes :

1. 0,1811 Grm. Substanz gaben 0,0342 CuO oder 12,54 pC. Cu.
2. 0,2606 Grm. Substanz gaben 0,0495 CuO oder 12,62 pC. Cu.

Die Formel $(C_9H_5O_2)_2Cu + 4H_2O$ verlangt 12,73 pC. Cu.

Phenylpropiolsaures Silber, $C_9H_5O_2Ag$, ist ein in Wasser schwer löslicher Niederschlag, der nach dem Trocknen über Schwefelsäure folgende Zahlen gab :

0,3022 Grm. Substanz gaben beim Glühen 0,1298 Ag oder 42,98 pC. Ag.

Für die Formel $C_9H_5O_2Ag$ berechnen sich 42,68 pC.

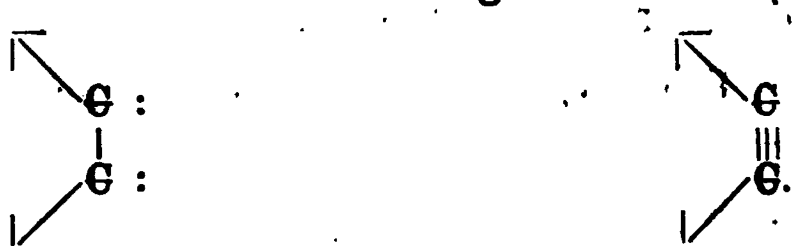
Eine mäfsig verdünnte Lösung des phenylpropiolsauren Kaliums giebt ferner mit *Bleiacetat* einen amorphen weifsen Niederschlag, mit *Eisenchlorid* eine gelbe Färbung.

3) *Constitution der Phenylpropiolsäure.*

Die vorliegenden, in Obigem entwickelten Thatsachen geben die entschiedensten Anhaltspunkte zur Feststellung der Structur der Phenylpropiolsäure.

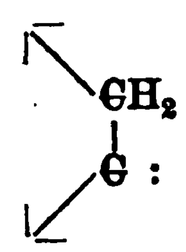
Aus der empirischen Formel $C_9H_6O_2$ können zwei typische Reste ausgeschieden werden, der Benzolrest C_6H_5 und der Ameisensäurerest CO_2H; es bleibt demnach noch übrig ein Paar von Kohlenstoffatomen, C_2, das als Bindeglied der beiden Reste fungirt, aber selbst mit anderen Atomen nicht gesättigt ist.

Zur Erklärung dieser beiden ungesättigten Kohlenstoffatome sind, auf dem Princip der constanten Atomigkeit fufsend, nur zwei Hypothesen möglich. Entweder sind je zwei Affinitäten dieser beiden Kohlenstoffe ungesättigt, oder aber die beiden Kohlenstoffatome sind durch je drei Affinitäten mit einander verbunden; diese Ansichten lassen sich durch folgende Formeln wiedergeben :



Beide Annahmen erklären die Verbindungsfähigkeit der Phenylpropiolsäure mit 4Br oder 4H; indefs ist doch erstere Anschauungsweise unwahrscheinlich. Wenn man auch für

das entsprechende Mittelglied der Zimmtsäure noch annehmen konnte, es habe folgende Constitution :



so ist doch die Hypothese zu gewagt, dafs *zwei benachbarte* Kohlenstoffatome mit freien Affinitäten existiren könnten, ohne dafs sofort eine gegenseitige Sättigung derselben eintreten würde. Letztere Ansicht erscheint demnach viel plausibeler und hiernach gestaltet sich die atomistische Constitutionsformel der Phenylpropiolsäure wie folgt :

$$Ɵ_6H_5.Ɵ \equiv Ɵ.ƟƟ_2H.$$

Diese Argumentation hat nicht nur Bedeutung für die Entwickelung der Formel der Phenylpropiolsäure, sondern sie ist auch wichtig für die Structur sämmtlicher Zimmtsäurederivate. Ich hatte früher die Ansicht, die Hydrozimmtsäure sei eine normale Phenylpropionsäure, als die einfachste, der durch keine Thatsache widersprochen wurde, angenommen und folgende Structurformel für dieselbe gegeben :

$$Ɵ_6H_5.ƟH_2.ƟH_2.ƟƟ_2H.$$

Gleichwohl war dadurch nicht ein etwaiger Einwurf wiederlegt, dieselbe als *Phenylpseudopropionsäure* aufzufassen :

$$Ɵ_6H_5.ƟH\begin{cases}ƟH_3\\ƟƟ_2H\end{cases};$$

eine Säure dieser Constitution wäre aber unfähig, ohne vollständige Umlagerung ihrer Atome, durch fortgesetzte Wasserstoffentziehung eine solche Condensation des Bindeglieds zwischen dem Benzol und dem Ameisensäurerest zu erleiden, wie für die in Rede stehenden Säuren wahrscheinlich gemacht wurde.

II. Acetenylbenzol oder Phenylacetylen, C_8H_6.

Die im Vorhergehenden mehrfach besprochenen Säuren bilden eine natürliche Reihe, deren Glieder bei demselben Kohlenstoffgehalte einen um H_2 verschiedenen Wasserstoffgehalt zeigen.

$C_9H_{10}O_2$ = Phenylpropionsäure
$C_9H_8O_2$ = Phenylacrylsäure
$C_9H_6O_2$ = Phenylpropiolsäure.

Es wurde wahrscheinlich gemacht, dafs diese Regelmäfsigkeit ihre Erklärung in der zunehmenden Condensation der mittleren Kohlenstoffatome findet und dafs sie demnach dieselbe ist, wie in folgenden Kohlenwasserstoffen :

CH_3	CH_2	CH
|	‖	⦀
CH_3	CH_2	CH
(*Aethan*)	(*Aethylen*)	(*Acetylen*).

Von den Phenylderivaten dieser Kohlenwasserstoffe sind nur die beiden ersten bekannt; ich stellte mir die Aufgabe, auch das phenylirte Acetylen darzustellen und so die entsprechende Reihe zu vervollständigen :

$C_6H_5.CH_2$	$C_6H_5.CH$	$C_6H_5.C$
|	‖	⦀
CH_3	CH_2	CH
(Aethylbenzol)	(Aethenylbenzol Styrol)	(Acetenylbenzol) *).

Die Theorie deutete zunächst zwei Wege an, diese Aufgabe zu lösen. Durch Abspaltung von CO_2 aus der Phenylpropiolsäure mufste ein Kohlenwasserstoff dieser Constitution gewonnen werden, oder aber derselbe mufste durch Wasserstoffentziehung aus dem Styrol entstehen. Beide Annahmen fanden ihre experimentelle Bestätigung, und die dabei erhaltenen Resultate sind eine wichtige Stütze für die Hypothese, die ich meinen Betrachtungen zu Grunde gelegt habe.

---

*) Bezüglich der Nomenclatur habe ich die von A. W. Hofmann gemachten zweckmäfsigen Vorschläge befolgt. (Siehe Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1865, 413.)

1) Bildung des Acetenylbenzols aus der Phenylpropiolsäure.

Die drei Säuren, die schon mehrfach im Zusammenhang erwähnt wurden, zeigen eine mit dem Wasserstoffgehalte abnehmende Beständigkeit.

So erleidet die Phenylpropionsäure beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 260° noch keine merkliche Veränderung. Zimmtsäure wird schon bei erheblich niedriger Temperatur in Styrol und CO_2 zerlegt. Eine vollständige Spaltung der Phenylpropiolsäure in Acetenylbenzol und Kohlensäureanhydrid findet schon bei 120° statt*).

Die Spaltung der Phenylpropiolsäure in CO_2 und den neuen Kohlenwasserstoff findet für geringe Mengen schon beim Kochen der freien Säure oder ihrer Salze mit Wasser statt; wenigstens wird der eigenthümliche aromatische Geruch des Acetenylbenzols dabei immer sehr bemerklich.

Eine glattere Spaltung der Phenylpropiolsäure wurde erreicht beim Einschliefsen derselben mit Wasser in ein starkes Glasrohr, das auf 120° erhitzt wurde. Die ziemlich leicht in Wasser lösliche Phenylpropiolsäure war nach einigen Stunden verschwunden und hatte einem gelblichen, auf dem

---

*) Die gesetzmäfsige Abnahme der Beständigkeit dieser Säuren könnte man sich folgendermafsen erklären. In der *Phenylpropiolsäure*, $C_6H_5.C \equiv C.CO_2H$, ist das mit dem Ameisensäurerest in Bindung stehende Kohlenstoffatom mit seinen *drei anderen* Affinitäten an *Kohlenstoff* gebunden. Es erscheint daher plausibel, anzunehmen, dafs der Verwandtschaft dieses Atoms für Kohlenstoff so vollständig Genüge geleistet wurde, dafs eine Tendenz vorherrschen mufs, wenigstens *eine* der Affinitäten durch ein anderes Element, hier durch Wasserstoff, zu sättigen. In der *Phenylacrylsäure*, $C_6H_5.CH = CH.CO_2H$, ist das mit dem Carbonyl in Bindung stehende Kohlenstoffatom nur mit zweien seiner Affinitäten an Kohlenstoff gebunden, es hält daher eben diese Carbonylgruppe etwas fester; in der *Phenylpropionsäure* $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H$ erreicht diese Beständigkeit den Höhepunkt, da die Kohlenstoffatome der Seitenkette in normaler Weise an einander gereiht sind.

Wasser schwimmenden Oele Platz gemacht. Beim Oeffnen der Röhre entwich reine Kohlensäure und bei der Destillation mit Wasser erhielt man farblose Oeltropfen, die den eigenthümlichen Geruch des Acetenylbenzols besafsen und auch die unten zu beschreibenden characteristischen Metallfällungen gaben.

Diese Zersetzung wird durch folgende einfache Gleichung ausgedrückt:

$$\underset{\text{(Phenylpropiolsäure)}}{C_6H_5.C\equiv C.CO_2H} = CO_2 + \underset{\text{(Acetenylbenzol)}}{C_6H_5.C\equiv CH}$$

Eine bequemere Methode zur Darstellung des phenylirten Acetylens bietet die trockene Destillation des Barytsalzes der Phenylpropiolsäure. In der obigen Beschreibung dieses Salzes habe ich schon erwähnt, dafs dasselbe insofern unbeständig ist, als es schon bei 115° unter eintretender brauner Färbung anfängt nach Acetenylbenzol zu riechen. Erhitzt man dann etwas höher, so tritt eine plötzliche Reaction durch die ganze Masse ein; es scheidet sich Kohle aus und man erhält geringe Mengen hoch siedender Destillationsproducte. Um die von selbst sich fortpflanzende heftige Reaction zu vermeiden, habe ich dem Barytsalz sein doppeltes Gewicht Sand oder Natronkalk zugesetzt, die Mischung in eine Anzahl weiter Reagensröhren vertheilt und dieselben vor der Lampe zu einem geneigten Schnabel ausgezogen. Diese Röhren wurden dann in eine Rinne von Drahtnetz gelegt, der Schnabel mit einer Kühlröhre verbunden und gelinde erhitzt. Es destillirten reichliche Mengen eines schwach gelblich gefärbten Kohlenwasserstoffs, gemischt mit Wasserdämpfen über. Das Destillat wurde mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Bei der Rectification ging die Hauptmenge bei 130 bis 160° über und konnte durch fractionirtes Destilliren zum gröfsten Theil auf den constanten Siedepunkt 139 bis 140° gebracht werden.

Der so gereinigte Kohlenwasserstoff gab bei der Analyse mit Kupferoxyd und im Sauerstoffstrome folgende Zahlen :

1. 0,1800 Grm. Substanz gaben 0,0736 H_2O und 0,4473 CO_2.

2. 0,1047 Grm. Substanz gaben 0,0608 H_2O und 0,3607 CO_2.

Oder auf Procente berechnet :

	berechnet		gefunden	
C_8	96	94,12	93,83	93,93
H_6	6	5,88	6,00	6,16
C_8H_6	102	100,00	99,83	100,09.

Um über die Moleculargröfse der neuen Verbindung keinen Zweifel zu lassen, wurde ferner eine *Dampfdichtebestimmung* des Acetenylbenzols ausgeführt, und zwar nach der Gay-Lussac'schen Methode mit einem Apparate, der nach den Angaben von Carius für hohe Temperaturen eingerichtet war.

Angewendete Substanz	= 0,1191 Grm.
Temperatur des Luftbades	= 165°
Volumen des Dampfes	= 56,6 CC.
Differenz der Quecksilberniveaus	= 240 MM.
Barometerstand bei 9,5° C.	= 766,5 MM.

Hieraus ergiebt sich :

Für C_8H_6 berechnete Dichte : 3,532 ; gefundene : 3,701.

Die Zusammensetzung des Acetenylbenzols ist demnach durch die Formel C_8H_6 auszudrücken.

2) *Bildung des Acetenylbenzols aus dem Styrol.*

Ich hatte mich oben dahin ausgesprochen, dafs der neue Kohlenwasserstoff zum *Acetylen* in derselben Beziehung stehe, wie das *Styrol* zum *Aethylen*. Es war demnach zu erwarten, dafs seine Bildung in derselben Weise stattfinden würde, wie Acetylen aus Aethylen entsteht.

In der That konnte das Bibromür des Styrols durch weingeistiges Kali eben so einfach in *Acetenylbenzol* umge-

wandelt werden, wie das Aethylenbromür mit demselben Reagens in Acetylen.

Die nachfolgenden Formeln lassen den Parallelismus dieser Reactionen hervortreten:

$H_2C{=}CH_2$	$H_2BrC{=}CBrH_2$
$C_6H_5.HC{=}CH_2$	$C_6H_5.HBrC{=}CBrH_2$
(Styrol)	(Styrolbromür)
$H_2C{=}CBrH$	$HC{\equiv}CH$
$C_6H_5.HC{=}CBrH$	$C_6H_5.C{\equiv}CH$
(Bromstyrol)	(Acetenylbenzol).

Styrolbromür, $C_8H_8Br_2$. — Diese Verbindung wurde schon durch Blyth und Hofmann*) durch directe Einwirkung von Brom auf Styrol erhalten; trotz guter Abkühlung läfst sich dabei eine kleine Erwärmung nicht vermeiden, und als Folge davon finden secundäre Reactionen statt, die das Hauptproduct verunreinigen. Ich habe deshalb folgender Darstellungsweise den Vorzug gegeben. 150 Grm. reines Styrol wurden mit etwa dem gleichen Gewichte Chloroform gemischt in einen geräumigen Kolben gegeben, der sich in Eiswasser befand. Aus einer mit Glashahn versehenen Bürette liefs man das Brom tropfenweise in die Mischung einfliefsen, während dieselbe durch öfteres Schütteln in Bewegung gehalten wurde. Die braunrothe Farbe des Broms verschwand in der Flüssigkeit, im Anfange sehr rasch, gegen Ende der Operation langsamer, und nachdem die berechnete Menge zugesetzt worden war, blieb dieselbe dauernd. Nach dem völligen Erkalten der Mischung, die sich durch die Reaction etwas erwärmt hatte, war die Flüssigkeit mit einem Krystallbrei erfüllt, der in einem Tuche ausgeprefst und dann auf Fliefspapier vertheilt der Luft ausgesetzt wurde. Die Anfangs gelbliche Masse nahm durch Verflüchtigung des Broms eine schneeweifse Farbe an. Auch die abfiltrirte

*) Blyth und Hofmann, diese Annalen LIII, 297.

chloroformhaltige Lösung des Styrolbromürs hinterliefs nach dem Verdunsten noch ein sehr reines Product.

Zur Umwandlung in *Monobromstyrol* wurde das Styrolbromür in einem geräumigen Kolben mit kochendem Alkohol übergossen, in dem sich ein geringer Theil des Bromürs löste. Eine concentrirte alkoholische Kalilösung wurde dann portionenweise unter Umschütteln zugegeben; die Masse erwärmte sich dabei stark, und statt des Styrolbromürs, das nach und nach verschwand, schied sich eine beträchtliche Menge von Bromkalium aus; es wurde schliefslich nach dem Zusetzen von überschüssiger Kalilösung zum Kochen erhitzt und die Flüssigkeit mit vielem Wasser gemischt. Das Monobromstyrol fällt dabei als schweres gelbes Oel zu Boden und wird nach dem Absitzen vermittelst eines Scheidetrichters von der überschüssigen Flüssigkeit getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet.

Das Monobromstyrol ist ein gelbliches schweres Oel von scharfem, zu Thränen reizendem Geruch; es ist nicht unzersetzt destillirbar, indem sich in höherer Temperatur der bei Weitem gröfste Theil in ein dem Metastyrol ähnliches Harz verwandelt. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung wurde kein Bromkalium mehr abgeschieden.

Um aus dem Bromstyrol endlich die durch die Gleichung:

$$C_6H_5.CH{=}CHBr + KHO = C_6H_5.C{\equiv}CH + KBr + H_2O$$

ausgedrückte Umwandlung zu bewerkstelligen, wurde dasselbe mit gepulvertem Kalihydrat und Alkohol in zugeschmolzenen Röhren auf 120° erhitzt; nach etwa einer Stunde schien die Zersetzung beendet; es hatte sich viel Bromkalium gebildet und die Flüssigkeit etwas dunkler gefärbt. Beim Oeffnen der Röhre war kein Druck wahrnehmbar; die Flüssigkeit roch stark nach Acetenylbenzol. Die sämmtlichen Röhreninhalte wurden nun in Wasser gegossen, das überschüssiges Kalihydrat und Bromkalium auflöst, den neuge-

bildeten Kohlenwasserstoff aber als braunes, oben auf schwimmendes Oel abscheidet. Diese ganze Masse wurde der Destillation im Dampfstrome unterworfen, wobei Anfangs Weingeist mit überging, der das Acetenylbenzol in Auflösung hielt, später aber eine wässerige Schicht erhalten, auf welcher der Kohlenwasserstoff als leichtes Oel schwamm; gegen Ende der Operation traten geringe Mengen schwerer flüchtiger Producte auf, die im Wasser untersanken. Dieselben erwiesen sich noch als bromhaltig und wurden mit der übrigen Masse nicht vereinigt. Die ersten Antheile der Destillation, mit viel Wasser gemischt, schieden das Phenylacetylen als aufschwimmendes farbloses Oel ab, das nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und nach einigen Rectificationen vollkommen rein, zwischen 139 und 140° siedend erhalten wurde.

Bei der Analyse dieses Präparates ergaben sich folgende Zahlen:

0,1291 Grm. Substanz mit Kupferoxyd im Sauerstoff verbrannt gaben 0,0721 Wasser und 0,4469 CO_2

und hieraus:

	berechnet		gefunden
C_8	96	94,12	94,39
H_6	6	5,88	5,91
C_8H_6	102	100,00	100,30.

Das aus dem Styrol dargestellte Acetenylbenzol wurde auch in allen übrigen Eigenschaften mit dem aus Phenylpropiolsäure erhaltenen Kohlenwasserstoff identisch befunden.

3) *Metallverbindungen des Acetenylbenzols und deren Umwandlungen (Diacetenylphenyl; Synthese der Phenylpropiolsäure).*

Die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe sind bekanntlich durch die Fähigkeit characterisirt, ein Wasserstoffatom gegen Metalle auszuwechseln, und deswegen mit gewissen

Metallsolutionen unlösliche Doppelverbindungen zu geben. Bei dem Acetenylbenzol findet diese Metallsubstitution mit grofser Leichtigkeit statt und die Metallverbindungen sind sehr gut characterisirt. Dieses merkwürdige Verhalten stempelt den neuen Kohlenwasserstoff auf das Entschiedenste zu einer Acetylenverbindung, wenn anders die Bildungsweisen desselben noch einen Zweifel über seine Constitution hätten aufkommen lassen.

Silberverbindung des Acetenylbenzols. — Eine sehr verdünnte weingeistige Lösung des Acetenylbenzols wurde mit einer ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat versetzt, der sofort entstehende dicke gallertartige weifse Niederschlag ausgeprefst und mit verdünntem Alkohol ausgewaschen. Nach dem Trocknen desselben im Vacuum über Schwefelsäure stellte derselbe ein hellgraues Pulver dar, welches bei einer Silberbestimmung folgende Zahlen gab *):

1. 0,1237 Grm. Substanz gaben 0,0639 Ag.

2. 0,1323 Grm. Substanz gaben a. 0,0908 AgCl
und zu Silber reducirt b. 0,0682 Ag.

Hieraus berechnet sich :

	gefunden		
für die Formel $2(C_8H_5Ag) + Ag_2O$	1.	2a.	2b.
51,54 Ag	51,65	51,63	51,53.

Demnach kommt dieser Silberverbindung die Formel $2(C_6H_5Ag) + Ag_2O$ zu und entspricht dieselbe einer Verbindung des Acetylens, welcher die Formel $2(C_2HAg) + Ag_2O$ zukommt.

Diese Silberverbindung ist in Wasser und Alkohol aufserordentlich schwer löslich, und Spuren von Acetenylbenzol können daher durch dieselbe leicht erkannt werden. Von

---

*) Die Silberbestimmungen wurden durch Erhitzen der Substanz mit HCl und Reduction des erhaltenen AgCl im Wasserstoffstrom ausgeführt.

Salzsäure wird der Niederschlag leicht zersetzt, indem sich Chlorsilber und Acetenylbenzol bildet. Beim Erhitzen über 100° zersetzt sich die Silberverbindung unter Verpuffung.

Kupferverbindung des Acetenylbenzols. — Wird eine verdünnte weingeistige Lösung von Acetenylbenzol mit einer mit Alkohol versetzten Lösung von ammoniakalischem Kupferchlorür versetzt, so fällt ein hellgelber flockiger Niederschlag, der durch Auspressen und Auswaschen mit Alkohol und Wasser gereinigt werden kann; ammoniakhaltige Flüssigkeiten müssen dabei vermieden werden, da er sich bei Zutritt von Luft damit verändert.

Das im Vacuum und über Schwefelsäure getrocknete hellgelbe Pulver gab bei der Analyse die folgenden Resultate:

1. 0,2746 Grm. Substanz gaben 0,1043 Cu *).
2. 0,3312 Grm. Substanz gaben 0,7096 CO_2 und 0,0994 H_2O.

Hieraus berechnet sich:

	berechnet		gefunden 1.	gefunden 2.
C_8	96	58,39	—	58,41
H_5	5	3,05	—	3,18
Cu	63,4	38,56	37,97	—
	164,4	100,00.		

Es ergiebt sich hieraus die Formel $(C_8H_5)_2Cu_2$, wonach das zweiwerthige Cuprosum Cu_2 in zwei Molecülen Acetenylbenzol je einen Wasserstoff ersetzt.

---

*) Die Kupferbestimmung dieser Verbindung hat gewisse Schwierigkeiten. Für sich erhitzt verpufft die Masse; die Verpuffung ist ferner nicht zu vermeiden, wenn man die Substanz mit Salzsäure oder Salpetersäure zersetzt und dann erhitzt. Ich habe endlich folgende Methode besser gefunden. Die Kupferverbindung wird mit verdünnter Schwefelsäure zur Trockne eingedampft, das in Wasser von Neuem gelöste Kupfersulfat durch Filtriren von der organischen Substanz getrennt und daraus das Kupfer als Metall oder Sulfür bestimmt.

Diese Kupferverbindung verhält sich im Allgemeinen ähnlich wie die entsprechende Silberverbindung; beim Uebergiefsen mit Salzsäure scheidet sie Acetenylbenzol ab, beim Erhitzen verpufft sie. Eine sehr merkwürdige Reaction geht vor sich, wenn die Kupferverbindung mit alkoholischem Ammoniak bei Zutritt von Luft stark geschüttelt wird. Indem sich der Sauerstoff des Cu_2 bemächtigt, bildet sich Cu_2O und ein neuer Kohlenwasserstoff, die beide von der alkoholischen Ammoniakflüssigkeit in Lösung gehalten werden; der neue Kohlenwasserstoff, *das Diacetenylphenyl*, krystallisirt beim Vermischen der Flüssigkeit mit heifsem Wasser in Nadeln aus, die durch Umkrystallisiren aus heifsem 50procentigem Alkohol gereinigt werden können. Man erhält dabei zolllange, sehr spröde, stark lichtbrechende Nadeln, die bei der Analyse folgende Zahlen gaben :

1. 0,1530 Grm. Substanz gaben 0,5355 CO_2 und 0,0725 H_2O.
2. 0,1226 Grm. Substanz gaben 0,4263 CO_2 und 0,0569 H_2O.

Oder in Procenten :

	berechnet		gefunden	
C_{16}	192	95,05	95,37	94,79
H_{10}	10	4,95	5,02	4,95
$C_{16}H_{10}$	202	100,00	100,39	99,71.

Die Formel des neuen Kohlenwasserstoffs, des Diacetenylphenyls, ist demnach die folgende : $C_{16}H_{10}$.

Die Art der Bildung dieses Körpers läfst keinen Zweifel über seine Constitution, welche aus folgender Zersetzungsgleichung ersichtlich ist :

$$\begin{matrix} C_6H_5.C \equiv C - Cu \\ | \\ C_6H_5.C \equiv C - Cu \end{matrix} + O = O\begin{matrix} Cu \\ Cu \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5.C \equiv C \\ C_6H_5.C \equiv C \end{matrix}\Big>$$

(Acetenylbenzolkupfer) (Diacetenylphenyl).

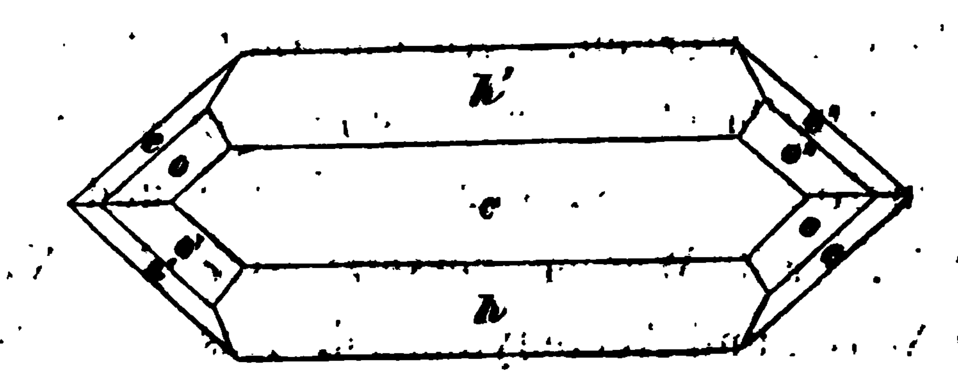
Dafs in der That das Diacenylphenyl vier Paare von so zu sagen latenten Affinitäten besitzt, wie diefs obige Formel vermuthen liefs, zeigt sich bei der Einwirkung von Brom.

0,277 Grm. der Verbindung in einer Glasglocke neben einem Schälchen mit Brom befindlich, schmolzen zunächst unter der Einwirkung der Bromdämpfe zu einem beweglichen Oele, das nach und nach zähflüssig wurde. Entwickelung von Bromwasserstoff war nicht zu bemerken. Das Schälchen mit dem Bromproduct wog nach der Entfernung überschüssigen Broms durch Stehenlassen über Natronkalk im Vacuum 1,053 Grm.; für Addition von 4 Moleculen berechnetes Gewicht 1,153 Grm.

Das Diacetenylphenyl schmilzt bei 97° C.; es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, während Wasser selbst bei der Siedehitze nur wenig davon aufzunehmen vermag. Verdünnte Salpetersäure ist ohne Einwirkung auf den neuen Kohlenwasserstoff, concentrirte Säure verharzt ihn. Von concentrirter Schwefelsäure wird die Substanz in gelinder Wärme verkohlt.

Das Diacetenylphenyl hat die dem Acetenylbenzol zukommende Fähigkeit, Metallverbindungen zu bilden, verloren. Wie aus obiger Formel ersichtlich, sind gerade die Wasserstoffatome der Muttersubstanz, welche der Metallsubstitution fähig waren, eliminirt. Dagegen bildet der Körper eine Pikrinsäureverbindung, die in schönen Krystallen erhalten wird, wenn man bei circa 30° gesättigte alkoholische Lösungen von Pikrinsäure und dem Diacetenylphenyl der allmäligen Verdunstung überläfst. Herr Prof. vom Rath, dem ich für seine Gefälligkeit herzlich danke, hatte die Güte, die krystallographische Untersuchung der Pikrinsäureverbindung des Diacetenylphenyls vorzunehmen; es ergaben sich dabei die folgenden Resultate :

Krystallsystem rhombisch.



Beobachtete Formen:

o = (a : b : c), P

e = ($^1/_3$a : $^1/_3$b : c), 3 P

h = ($^3/_2$a : c : ∞b), $^3/_2$P̄∞

c = (c : ∞a : ∞b), 0P.

Axenverhältnisse:

a : b : c = 0,8712 : 1 : 1,0761.

Fundamentalwinkel: o : o'' = 99°53'

o : c = 121°24'.

berechnete Winkel:		gemessene Winkel:
o : o'	= 111°47'	—
h : c	= 118°21'	118°20'
h : o	= 144°28'	144°40'
e : c	= 101°30'	101°20'
h : h' in Axe a	= 123°17'	123°24'.

Die hellgelben glasglänzenden Krystalle dieser Verbindung werden nach dem Herausnehmen aus der Mutterlauge bald matt und undurchsichtig. Der Schmelzpunkt derselben wurde bei 108° beobachtet. Von dem Acetenylbenzol ist es mir nicht gelungen, eine ähnliche Pikrinsäureverbindung zu erhalten.

Natriumverbindung des Acetenylbenzols. — Wird in eine Auflösung von Acetenylbenzol in 10 Volumen wasserfreien Aethers Natrium in dünnen Scheiben gegeben, so scheidet sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas und unter Erwärmung ein weifses Pulver ab, das sich bei einem Ueberschusse von Natrium so lange vermehrt, als noch Acetenylbenzol in der Flüssigkeit ist.

Dieses Pulver kann abgeprefst und vor Luftzutritt geschützt aufbewahrt werden. An der Luft entzündet es sich nämlich und verglimmt unter Hinterlassung eines schwarzen schwammigen Rückstandes, der aus Kohle und Natriumcarbonat besteht. Mit Wasser zersetzt sich die Natriumverbindung zu Natron und Acetenylbenzol. Aus der Entstehungsweise und letzterer Zersetzung läfst sich die Folgerung ziehen, dafs dem Acetenylbenzolnatrium die Formel $C_6H_5 . C_2Na$ zukomme, eine Ansicht, welche durch die folgende Reaction bestätigt wird.

Synthese der Phenylpropiolsäure. — Beim Behandeln der vorher beschriebenen Verbindung mit Kohlensäure wird dieselbe mit gröfster Leichtigkeit in phenylpropiolsaures Natrium übergeführt, nach folgender Gleichung :

$$C_6H_5 . C \equiv CNa + CO_2 = C_6H_5 . C \equiv C . CO_2Na.$$

Die entstandene Säure hatte nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 136 bis 137° und stimmte auch sonst in allen Eigenschaften mit der früher erhaltenen Säure überein.

Diese interessante Synthese kann mit Bruchtheilen eines Gramms von Acetenylbenzol leicht ausgeführt werden; man hat nur nöthig, in die ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs Natrium einzutragen und einen mäfsigen Strom trockener Kohlensäure durchzuleiten. Es entsteht dann ohne Nebenproducte das Natriumsalz der Phenylpropiolsäure, aus welchem die Säure sofort in reinem Zustande abgeschieden werden kann.

Ich habe vergeblich versucht, die der Phenylpropiolsäure homologe Säure durch Einwirkung von Chloressigäther auf das Acetenylbenzolnatrium zu erhalten; eben so wenig ist es mir gelungen, die obige Reaction zur Synthese der Propiolsäure auf Acetylen, Natrium und Kohlensäure auszudehnen.

III. Einige Abkömmlinge des Styrols.

Bei Substitution eines Wasserstoffatoms in der Seitenkette des Styrols sieht die Theorie zwei isomere Verbindungen voraus, die sich durch verschiedene Stellung des eingetretenen Elementes unterscheiden. Für den Fall der Chlorsubstitution wäre diefs z. B.

das *α Chlorstyrol* (Aethenylbenzolchlorid) , $C_6H_5 . CH = CHCl$

und das *β Chlorstyrol* (Aethenylbenzolpseudochlorid). $C_6H_5 . CCl = CH_2$

Es sind nun namentlich durch die genauen Untersuchungen von Blyth und Hofmann verschiedene gechlorte und gebromte Abkömmlinge des Styrols bekannt, welche das Haloïd in der Seitenkette enthalten und demnach in eine oder die andere der beiden Isomerieklassen gehören. So habe ich oben schon erwähnt, dafs der aus *Styrolbromür*, $C_6H_5 . CHBr . CH_2Br$ durch Entziehung von BrH erhaltene gebromte Kohlenwasserstoff als *α Bromstyrol* $C_6H_5 . CH = CHBr$ anzusehen ist, weil er nach Swarts mit Natrium und Kohlensäure Zimmtsäure liefert. Das entsprechende *β Bromstyrol*, $C_6H_5 . CBr = CH_2$, welches aus der Phenylbibrompropionsäure beim Kochen mit Wasser entsteht, weicht in vielen Eigenschaften von der isomeren *α* Verbindung ab. Während die Klasse der *α* Verbindungen einen stechenden, zu Thränen reizenden Geruch besitzt und leichten Austausch des Haloïds zeigt, kommt den *β* Verbindungen eine grofse Beständigkeit zu und haben dieselben einen sehr feinen und lieblichen Geruch.

Von den Chlorsubstitutionsverbindungen ist das *α* Derivat wenig untersucht; über das *β Chlorstyrol*, welches beim Kochen der Zimmtsäure mit Chlorkalk, sowie bei der Bildung von Phenylchlormilchsäure als Nebenproduct entsteht, werde ich in Nachfolgendem genauere Angaben bringen. Ferner

hat Friedel bei Behandlung des Methylacetons der Benzoësäure mit Fünffach-Chlorphosphor ein Bichlorid erhalten, welchem seiner Entstehung nach folgende Formel zukommt:

$$C_6H_5 . CCl_2 . CH_3;$$

an weingeistiges Kali giebt dasselbe HCl ab; es entsteht also ein Chlorstyrol, das der Theorie nach mit dem *β Chlorstyrol* identisch sein müfste; da nach persönlichen Mittheilungen von Friedel dasselbe eher dem *α* Chlorstyrol gleicht, so herrscht hier ein Widerspruch, den ich mir durch ein genaues Studium der in Rede stehenden Körper zu lösen vorgenommen hatte. Aeufsere Verhältnisse zwingen mich dazu, dieses Vorhaben für die nächste Zeit aufzugeben, und ich kann daher blofs die bis jetzt gewonnenen Resultate in dieser Richtung in Kürze aufführen.

1) *Gechlorte Styrole.*

α Chlorstyrol, $C_6H_5 . CH = CHCl$. — Bei Destillation des Styrolchlorürs $C_8H_8Cl_2$ für sich oder mit Aetzkalk entsteht ein flüchtiges Oel, von Blyth und Hofmann als C_8H_7Cl angesehen. Der Analogie nach mit der entsprechenden Bromverbindung würde diesem Styrolderivat obige Constitutionsformel zukommen.

β Chlorstyrol, $C_6H_5 . CCl = CH_2$. — Dieser Körper wurde zuerst von Stenhouse in unreinem Zustande beim Behandeln von alkalischen Zimmtsäurelösungen mit Chlorgas, oder durch Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali, oder von Chlorkalk auf Zimmtsäure gewonnen. Erlenmeyer betrachtete ihn dem *β* Bromstyrol analog zusammengesetzt.

Bei Darstellung von Phenylchlormilchsäure durch Einwirkung von Chlor auf eine verdünnte Lösung von zimmtsaurem Natrium mit Natriumcarbonat habe ich eine ziemliche Menge dieser Verbindung als Nebenproduct erhalten. Dieselbe wurde zunächst durch Destillation mit verdünnter Soda-

lösung im Dampfstrome gereinigt, hierauf nach dem Trocknen mit Chlorcalcium einer mehrmaligen Rectification im luftverdünnten Raume unterworfen. Der hierzu dienende Destillationsapparat war mit einer Bunsen'schen Wasserluftpumpe in Verbindung, die auf circa 30^{mm} evacuirte; in die Flüssigkeit im Siedegefäfs tauchte ein Capillarröhrchen, das mittelst eines Trockenapparates mit der äufseren Atmosphäre in Verbindung stand, und gestattete, die Destillation durch einen sehr langsamen Luftstrom zu erleichtern. Nach einigen Rectificationen siedete das vollkommen farblose Oel bei 112° constant unter einem Drucke von 40^{mm}. Auch unter gewöhnlichem Luftdrucke kann die Verbindung unzersetzt destillirt werden; der Siedepunkt der reinen Substanz wurde bei 199°, bei einem Barometerstande von 766^{mm}, beobachtet.

Durch die wiederholten Destillationen wurde aus der öligen Verbindung ein in Blättern krystallisirender Körper in geringer Menge abgeschieden; diese Verbindung erhöhte den Chlorgehalt des rohen Chlorstyrols, wie es die folgenden Analysen zeigen :

I. *β Chlorstyrol* nach zweimaliger Destillation. Siedepunkt 202 bis 204°.

1. 0,2977 Grm. Substanz gaben 0,3246 AgCl und 0,0036 Ag.

2. 0,1513 Grm. Substanz gaben 0,3685 CO_2 und 0,0717 H_2O.

II. Nach einer weiteren Destillation im Vacuum und Rectification. Siedepunkt 200 bis 202°.

3. 0,2146 Grm. Substanz gaben 0,5378 CO_2 und 0,0982 H_2O.

III. Nach zweimal wiederholter Rectification. Siedepunkt 199°.

4. 0,1803 Grm. Substanz gaben 0,4558 CO_2 und 0,0865 H_2O.

5. 0,1809 Grm. Substanz gaben 0,4572 CO_2 und 0,0867 H_2O.

6. 0,3194 Grm. Substanz gaben 0,3297 AgCl und 0,0042 Ag.

Aus diesen Daten berechnet sich :

		berechnet	
C_8	96	69,30
H_7	7	5,06
Cl	35,5	25,64
	138,5	100,00

gefunden

I. Siedep. 200 bis 204°		II. Siedep. 200 bis 202°	III. Siedep. 199°	
1. u. 2.		3.	4., 5. u. 6.	
66,40		68,32	68,93	68,92
5,03		4,85	5,09	5,08
27,32		—	25,93.	

Das specifische Gewicht des reinen *β* Chlorstyrols wurde zu 1,112 bei 22,3° C. ermittelt. — Das *β* Chlorstyrol ist durch einen äufserst lieblichen Hyacinthengeruch ausgezeichnet.

Bildung des β Chlorstyrols aus der Phenylchlormilchsäure. — Wird Phenylchlormilchsäure mit Wasser einige Stunden auf 200 bis 220° erhitzt, so findet eine vollständige Spaltung derselben statt; es scheidet sich aus der wässerigen Lösung ein schweres Oel aus und beim Aufblasen der Röhren entweicht Kohlensäure. Der so erhaltene ölartige Körper zeigte ganz den Hyacinthengeruch des *β* Chlorstyrols, und siedete nach einigen Rectificationen unzersetzt bei 199°. Durch die wiederholten Destillationen wurden aus dem rohen Oele geringe Mengen eines krystallinischen Körpers ausgeschieden, ganz in derselben Weise, wie bei der oben beschriebenen Verbindung.

Aus dieser Zersetzung der Phenylchlormilchsäure, die nach der Gleichung

$$C_9H_9ClO_3 = C_8H_7Cl + H_2O + CO_2$$

statt hat, lassen sich Schlüsse bezüglich der Stellung des Chloratomes in der substituirten Phenylmilchsäure ziehen. Da nach den sonst vorliegenden Thatsachen für das *β* Chlorstyrol die Formel $C_6H_5 . CCl = CH_2$ angenommen werden mufs,

so ist anzunehmen, dafs auch in der Phenylchlormilchsäure das Chloratom mit dem Kohlenstoffatom in Bindung steht, welches mit dem Rest C_6H_5 zusammenhängt; die rationelle Formel der Phenylchlormilchsäure findet demnach in folgendem Schema ihren Ausdruck :

$$C_6H_5.CHCl.CHOH.CO_2H.$$

Oxydation des β Chlorstyrols. — 5 Grm. β Chlorstyrol wurden mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. im Ueberschufs und 5 Grm. Kaliumbichromat oxydirt. Unter regelmäfsiger Kohlensäureentwickelung bildeten sich *Benzoësäure* (circa 4 Grm.) und Salzsäure. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Benzoësäure wurde nach dem Sublimiren derselben bei 120° liegend gefunden.

Verhalten des β Chlorstyrols gegen weingeistiges Kali und gegen Cyankalium. — Beim Erhitzen alkoholischer Lösungen von β Chlorstyrol mit weingeistigem Kali und Cyankalium auf 200 bis 250° findet zwar eine theilweise Verharzung der Styrolverbindung statt, es konnte aber in keinem Falle Chlorkalium nachgewiesen werden.

Da das β Chlorstyrol durch eine glatte und einfache Reaction aus der Phenylchlormilchsäure entsteht, für welche Säure die Stellung des Chlors in der Seitenkette nachgewiesen wurde, und da ferner diese Verbindung bei der Oxydation unter Austritt von Salzsäure Benzoësäure liefert : so kann auch in derselben das Chlor nicht einen Wasserstoff des Benzolkernes ersetzt haben, sondern mufs in der Seitenkette substituirend eingetreten sein. Die Beständigkeit dieser gechlorten Verbindung, welche der des Chlorbenzols nahe kommt, erklärt sich leicht aus der Formel

$$C_6H_5.CCl=CH_2,$$

in welcher das Chloratom mit einem Kohlenstoffatom in Bindung

steht, welches durch *drei* seiner Affinitäten mit Kohlenstoff gesättigt ist. Für das Chlorbenzol und ähnlich constituirte Benzolsubstitutionsproducte, welche sich durch ihre Beständigkeit auszeichnen, herrschen ganz dieselben Verhältnisse. Friedel's gechlorte Verbindung C_8H_7Cl, aus dem Bichlorid des Methylbenzoyls entstanden, müfste ihrer Entstehung nach mit dem zuletzt beschriebenen *β Chlorstyrol* identisch sein.

2) *Gebromte Styrole.*

α Bromstyrol, $C_6H_5.CH = CHBr$. — Styrolbibromür liefert beim Kochen mit weingeistigem Kali unter Abscheidung von Bromkalium ein bromhaltiges Oel, das durch Waschen mit Wasser gereinigt werden kann. Es stellt dann ein gelbliches schweres Liquidum dar, von scharfem, die Augen zu Thränen reizendem Geruche. Diese Verbindung konnte in keinem zur Analyse geeigneten Zustande gewonnen werden, da sie sowohl bei Destillation unter gewöhnlichem Drucke als im Vacuum Salzsäure abgiebt und zum gröfsten Theile verharzt. Wie ich schon oben erwähnte, kann dem *α Bromstyrol* durch Behandlung mit concentrirtem weingeistigem Kali bei 120° noch ein Molecul HBr entzogen werden, indem es unter diesen Umständen in Acetenylbenzol $C_6H_5.C \equiv CH$ übergeführt wird.

β Bromstyrol, $C_6H_5.CBr = CH_2$. — Beim Kochen von Phenylbibrompropionsäure mit Wasser wird dieselbe zum Theil zu Bromstyrol, Bromwasserstoff und Kohlensäure zerlegt, während ein anderer Theil in Phenylbrommilchsäure übergeführt wird.

Das rohe Bromstyrol wurde durch Destillation mit Wasser und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium durch einige Rectificationen im Vacuum ganz in derselben Weise wie die entsprechende Chlorverbindung gereinigt. Beim Fractioniren

blieb ein krystallinischer Rückstand, der in ähnlicher Weise auch beim β Chlorstyrol beobachtet wurde.

Nach dieser Behandlung stellte die Bromverbindung ein hellgelbes Oel von feinem Hyacinthengeruch dar, das bei 228° unzersetzt siedete und bei der Analyse folgende Zahlen gab :

0,2188 Grm. Substanz gaben 0,4166 CO_2 und 0,0792 H_2O.

0,3761 Grm. Substanz gaben 0,3744 AgBr und 0,0026 Ag.

Hieraus berechnet sich :

	berechnet		gefunden
C_8	96	52,46	51,04
H_7	7	3,83	3,84
Br	80	43,71	42,84
	183	100,00	97,72.

Die Verbindung scheint demnach trotz 9 maliger fractionirter Destillation noch nicht im Zustande völliger Reinheit gewesen zu sein. Beim Aufbewahren derselben in einem wohlverschlossenen Glase färbte sich dieselbe auch dunkelgrün und wurde trüb.

β Bromstyrol bildet sich in großen Mengen bei Einwirkung von Brom auf wässerige Lösungen von zimmtsauren Alkalien in der Wärme.

Bildung des β Bromstyrols aus der Phenylbrommilchsäure. — Die Phenylbrommilchsäure verhält sich beim Erhitzen mit Wasser ganz analog der Phenylchlormilchsäure. Bei 200° findet vollkommene Spaltung statt in *β Bromstyrol, Kohlensäureanhydrid* und *Wasser* :

$$C_9H_9BrO_3 = C_8H_7Br + CO_2 + H_2O.$$

Die aus den Ergebnissen früherer Untersuchungen gewonnene Ansicht, die Phenylbrommilchsäure sei der entsprechenden gechlorten Verbindung analog constituirt, wird durch diese Zersetzung bestätigt. Die Structurformel der Phenylbrommilchsäure wäre demnach

$$C_6H_5 . CBrH . CHOH . CO_2H.$$

Mit Salpetersäure und chromsaurem Kali oxydirt geht das β Bromstyrol leicht in Benzoësäure über. Von weingeistigem Kali und Cyankalium wird die Verbindung bei 200° eben so wenig zersetzt wie das β Chlorstyrol.

IV. Schlufswort.

Die vorliegenden Beobachtungen über die Zimmtsäure und die übrigen Verbindungen, welche damit in Zusammenhang stehen, erlauben die am Eingange der ersten Abhandlung über diesen Gegenstand gemachte Behauptung zu rechtfertigen, dafs die aromatischen Säuren von zwei Gesichtspunkten aufzufassen sind.

Man kann die Angehörigen dieser Körperklasse als Derivate des Benzols betrachten, in welchem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Reste organischer Säuren ersetzt sind; die nämlichen Verbindungen lassen sich andererseits als Fettsäuren betrachten, in welche der Benzolrest oder der einatomige Rest eines seiner Abkömmlinge für ein Wasserstoffatom substituirend eingetreten ist.

Für die von mir in erster Linie berücksichtigte, die Phenylpropionsäure, ist dieses Verhältnifs ein besonders einfaches. Nach der letztern Anschauungsweise ist diese Verbindung eine Propionsäure, in welcher ein Wasserstoffatom durch den Benzolrest vertreten ist. Diese Gruppe C_6H_5 *markirt* somit gewissermafsen eines der drei Kohlenstoffatome der Propionsäure, und ermöglicht dadurch, dieses Atom in den vielen Umsetzungen, deren die Säure fähig ist, immer wieder zu erkennen.

In den vorliegenden Untersuchungen wurde das Hauptgewicht auf die Veränderungen dieser Propionsäurekette gelegt, und die dadurch gewonnenen Resultate haben erlaubt, die Formel der Zimmtsäure und ihrer nächsten Verwandten fest-

zustellen. Ich möchte aber noch hervorheben, dafs auch für die Characteristik der Propionsäure und die chemischen Umsetzungen, welche diese Säure zu erleiden im Stande ist, neue Gesichtspunkte sich ergeben, die eine Anzahl interessanter Derivate derselben voraussehen lassen.

Die Arbeiten, welche diesen Abhandlungen zu Grunde liegen, wurden theils zu Gent, theils zu Bonn in den Laboratorien ausgeführt, welche unter Leitung des Herrn Professor Kekulé standen. Mein hochgeschätzter und berühmter Lehrer hat sein Interesse an vorliegenden Untersuchungen in vielfacher Weise an den Tag gelegt, und seine Anregung hat einen nicht zu verkennenden Einflufs auf dieselben ausgeübt. Möge es mir vergönnt sein, ihm hier meine bleibende Dankbarkeit dafür auszusprechen.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

69) Ueber Quecksilberditolyl;

von *Eugen Dreher* und *Robert Otto.*

Quecksilberditolyl, $\begin{matrix} C_6H_4 \langle CH_3 \\ \quad Hg \\ C_6H_4 \langle CH_3 \end{matrix}$. — Man erhält diese Verbindung in analoger Weise wie das Quecksilberdiphenyl durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Bromtoluol ($C_6H_4Br-CH_3$; Siedepunkt 182 bis 183°) *), am Besten bei

*) Hübner und Wallach haben neuerdings (Ztschr. für Chemie N. F. V, 138) angegeben, dafs in dem durch Einwirkung von

gleichzeitiger Gegenwart von etwas Essigäther. Bezüglich des speciellen Verfahrens verweisen wir auf das bei dem Quecksilberdiphenyl darüber Gesagte. Aus Chlortoluol (C_6H_4Cl-CH_3) scheint sich beim Kochen mit Na_2Hg kein Quecksilberditolyl zu erzeugen; ob bei gleichzeitiger Gegenwart von Essigäther die Bildung eintritt, haben wir nicht versucht.

Das Quecksilberditolyl bildet aus vielem heifsem Benzol krystallisirt schön weifse, oft mehrere Linien grofse rhombische Täfelchen, die Perlmutter- bis Diamantglanz besitzen. Sie sind in Wasser vollkommen unlöslich, wenig löslich in kaltem Weingeist, mehr in heifsem Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Sie schmelzen bei 235° und werden am Lichte und an der Luft liegend nicht verändert.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Quecksilberverbindung führte zu folgenden Resultaten :

0,349 Grm. gaben 0,5590 CO_2, 0,1240 H_2O und 0,180 Hg.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{14}Hg$		Gefunden
C_{14}	168	44,0	43,7
H_{14}	14	3,7	3,9
Hg	200	52,3	51,6
	382	100,0	

Das Quecksilberditolyl scheint in jeder Hinsicht das Analogon des Quecksilberdiphenyls zu sein.

Beim Kochen mit Salzsäure, Jodwasserstoffsäure, Schwefel-

Brom auf Toluol entstehenden Monobromtoluol eine mit demselben isomere krystallisirbare Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 28 bis 29° liegt, in kleinen Mengen enthalten sei. Das zu unseren Versuchen benutzte Bromtoluol war von diesem Körper nicht gereinigt worden. Bei der Leichtigkeit, mit welcher das Quecksilberditolyl krystallisirt, dürfte eine Verunreinigung desselben mit dem aus dieser isomeren Verbindung vielleicht entstehenden Körper kaum zu fürchten sein.

säure u. s. w. zerlegt es sich in Toluol und Quecksilberchlorid resp. -jodid resp. schwefelsaures Salz; z. B.:

$$\begin{matrix} C_6H_4{<}^{CH_3} \\ \quad\;\; {>}Hg \\ C_6H_4{<}_{CH_3} \end{matrix} + 2HCl = 2(C_6H_5\text{-}CH_3) + HgCl_2.$$

Concentrirte Salpetersäure wirkt sehr heftig ein, unter Bildung von salpetersaurem Salz und Nitroderivaten des Toluols.

Bei vorsichtigem Erhitzen destillirt das Quecksilberditolyl so gut wie unzersetzt über; leitet man aber die Dämpfe desselben durch eine längere glühende Röhre, so zerfällt es in Kohle, Quecksilber, Toluol und einen ölförmigen Körper, wahrscheinlich Ditolyl, $C_6H_4{<}^{CH_3}_{C_6H_4\text{-}CH_3}$ *).

Durch Einwirkung von 2 At. Chlor, Brom, Jod auf 1 Mol. der Verbindung entstehen zunächst *Quecksilbermonotolylchlorür*, *-bromür*, *-jodür* und Chlor-, Brom- oder Jodtoluol; durch weitere Einwirkung der Halogene werden die Quecksilberverbindungen unter Bildung von Quecksilberchlorid (-bromid resp. -jodid) in die Chlor-, Brom- oder Jod-Substitute des Toluols zerlegt.

Das Quecksilbermonotolyljodür, welches wir etwas genauer untersucht haben, bildet atlasglänzende weifse rhombische, bei 220° schmelzende Täfelchen, die in Wasser absolut unlöslich sind, sich in vielem siedendem Alkohol, leichter in siedendem Benzol lösen und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren.

Das bei der Reaction zugleich entstehende Jodtoluol = $C_6H_4Jd\text{-}CH_3$ ist, so viel uns bekannt, noch nicht dargestellt worden. Es siedet (eine gröfsere Menge zur genauen Bestimmung des Siedepunktes stand nicht zur Disposition) zwischen 200 und 210°, und war eine wasserhelle, stark licht-

*) Vgl. Fittig, Zeitschr. f. Chemie N. F. II, 311.

brechende, am Lichte sich bald röthlich färbende, zu grofsen rhombischen Tafeln erstarrende Flüssigkeit, die einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen, an Anisöl erinnernden Geruch besitzt und schwerer als Wasser is. Die Krystalle schmelzen schon etwas über 20° wieder. Das Jodtoluol löst sich leicht in Aether, Alkohol, Kohlenstoffsulfid, nicht in Wasser; es ist mit den Wasserdämpfen flüchtig und besitzt gegen Kali dieselbe Reactionsunfähigkeit, wie die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen. Durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam) entsteht aus dem Jodtoluol Toluol unter gleichzeitiger Bildung von Jodwasserstoff (Jodnatrium).

Essigsäure-Quecksilbermonotolyl, $\left.\begin{matrix} C_6H_4{<}^{CH_3} \\ C_2H_3O\text{-}O \end{matrix}\right\rangle Hg$ bildet sich wie die entsprechend zusammengesetzte Phenylverbindung durch Einwirkung von Essigsäure auf Quecksilberditolyl neben Toluol. Bezüglich ihrer Darstellung verweisen wir auf das Frühere.

Die Verbindung bildet kleine weifse geruchlose, glasglänzende rhombische Prismen, die bei 153° schmelzen, in kaltem Wasser so gut wie unlöslich sind, sich in vielem kochendem Wasser, leichter in Alkohol, Kohlenstoffsulfid und Benzol lösen.

Beim Erhitzen mit anorganischen Säuren zerfällt die Verbindung in Essigsäure, Toluol und Quecksilbersalze; z.B.:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4{<}^{CH_3} \\ C_2H_3O\text{-}O \end{matrix}\right\rangle Hg + 2\,HCl = HgCl_2 + C_2H_4O_2 + C_7H_8.$$

Gegen Schwefelwasserstoff, Schwefelammon und gegen Jod verhält sie sich — wovon wir uns durch besondere Versuche überzeugt haben — wie die entsprechende Phenylverbindung.

Versuche zur Darstellung des Quecksilberdibenzyls. — Es schien uns von Interesse, das mit dem Quecksilberditolyl isomerische Quecksilberdibenzyl darzustellen. Wie jenes sich mit Leichtigkeit durch Einwirkung von Natriumamalgam aus dem Bromtoluol ($C_6H_4Br + CH_3$) bildet, so sollte man meinen, müfste aus dem isomeren Brombenzyl das Quecksilberdibenzyl entstehen:

$$2(C_6H_5\text{-}CH_2Br) + Na_2Hg = \begin{matrix} C_6H_5\text{-}CH_2 \\ | \\ Hg \\ | \\ C_6H_5\text{-}CH_2 \end{matrix} + 2NaBr$$

Quecksilberdibenzyl.

Unsere Versuche haben jedoch zu keinem erwünschten Resultate geführt. Es wurde in früher ausführlich beschriebener Weise ein Gemisch von Brombenzyl *) und Benzol, sowohl mit als auch ohne Zusatz von Essigsäureäthyläther, mit Natriumamalgam behandelt; es fand allerdings Bildung von Bromnatrium statt, aber quecksilberhaltige Abkömmlinge des Benzyls entstanden dabei nicht. Die vom Bromnatrium getrennte Lösung in Benzol hinterliefs nach dem Verdunsten desselben einen gelblichen syrupartigen Körper, dessen Geruch an den des Dibenzyls erinnerte; derselbe erwies sich als frei von Quecksilber, war in Wasser unlöslich, leicht löslich in Aether und Benzol, schwieriger in Weingeist. Wir haben denselben bislang nicht näher untersucht. Auch bei Anwendung von Chlorbenzyl wurde dasselbe negative Resultat erhalten.

Campisi hat am 13. November 1865 der Pariser Academie der Wissenschaften **) eine Notiz eingereicht, nach

*) Das Brombenzyl ($C_6H_5\text{-}CH_2Br$) war durch Einwirkung von Brom auf siedendes Toluol dargestellt worden. Es siedete bei 198 bis 199°; vergl. Beilstein, Zeitschr. f. Chemie N. F. III, 281; Kekulé, Lehrb. d. organ. Chemie II, 563; Grimaux und Lauth, Bull. soc. chim. 1867, p. 1.

**) Compt. rend. LXI, 861.

welcher es ihm gelungen sei, „nach einem sehr einfachen Verfahren" — welches er aber nicht mittheilt — „Quecksilberbenzyl" darzustellen, „in weifsen, über 200° schmelzenden Nadeln, die in kaltem Alkohol sehr wenig, etwas mehr in siedendem und noch leichter in Aether löslich seien." Ob damit die dem Brombenzyl entsprechende, von uns vergeblich gesuchte Quecksilberverbindung oder das oben beschriebene, dem Bromtoluol entsprechende Quecksilberditolyl von ihm gemeint ist, ist aus der Notiz nicht ersichtlich. Die Verschiedenheit des Chlortoluols von dem Chlorbenzyl war erst kurze Zeit vorher von Beilstein ausgesprochen worden *).

---

70) Notiz über das Verhalten des Dibenzyls in höherer Temperatur;

von *Denselben.*

Nachdem wir (vergleiche die S. 93 ff. stehende Abhandlung über Quecksilberdiphenyl), im Anschlusse an das Verhalten des Quecksilberdiphenyls in höherer Temperatur, das Verhalten des Diphenyls unter denselben Verhältnissen kennen gelernt hatten, schien es uns interessant, auch ein höheres Glied der Reihe von Verbindungen, deren Anfangsglied das Diphenyl ist, in derselben Richtung zu untersuchen. Wir haben dazu das Dibenzyl gewählt, welches bekanntlich in analoger Weise wie das Diphenyl aus dem Brombenzol, aus dem Chlorbenzyl durch Einwirkung von Natrium entsteht **) :

---

*) Göttinger Nachrichten u. s. w., 1865, S. 516; Zeitschr. f. Chemie N. F. II, 17.

**) Vgl. Cannizzaro und Rossi, diese Annal. CXXI, 250; Fittig und Stelling, daselbst CXXXVII, 257.

$$2(C_6H_5\text{-}CH_2Cl) + Na_2Hg = 2NaCl + \begin{matrix} C_6H_5\text{-}CH_2 \\ | \\ C_6H_5\text{-}CH_2 \end{matrix}$$

Chlorbenzyl Dibenzyl.

Hing die Beständigkeit des Diphenyls beim Erhitzen (abgesehen von der ihm durch den ausschliefslichen Zusammentritt zweier aromatischer Kerne verliehenen Festigkeit) zu gleicher Zeit ab von der Unmöglichkeit der Existenz eines Phenylens oder Diphenylens, wodurch eine Zersetzung im Sinne folgender Gleichung: $\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} = C_6H_6 + C_6H_4$ oder : $2(C_6H_5)_2 = 2C_6H_6 + C_{12}H_8$ verhindert wird : so liefs sich erwarten, dafs sich bei solchen Gliedern der Diphenylreihe, bei welchen beide Zersetzungsproducte, welche daraus nach Analogie hervorgehen könnten, existenzfähig sind, die Bildung derselben in höherer Temperatur wirklich würde nachweisen lassen.

Dieses ist nun in der That bei dem Dibenzyl der Fall; es zerfällt dabei in Toluol und Toluylen nach Gleichung :

$$2\begin{pmatrix} C_6H_5\text{-}CH_2 \\ | \\ C_6H_5\text{-}CH_2 \end{pmatrix} = 2C_6H_5\text{-}CH_3 + \begin{matrix} C_6H_5\text{-}CH \\ \| \\ C_6H_5\text{-}CH \end{matrix}$$

Beiläufig 10 Grm. chemisch reinen, bei 53° schmelzenden Dibenzyls wurden in einer 3 Fufs langen, mit Bimssteinstückchen gefüllten Röhre ganz so, wie früher bei dem Quecksilberdiphenyl beschrieben wurde, langsam destillirt. In der Vorlage sammelte sich eine gelbliche Flüssigkeit, welche eine Auflösung von Toluylen in Toluol war. Bei gelindem Erwärmen destillirte das Toluol ab, welches an seinem Siedepunkte (112°) und sonstigen Eigenschaften leicht erkannt werden konnte. Die zurückbleibende braune Masse bestand aus durch harzige Producte verunreinigtem Toluylen; aus ihr konnte durch wiederholtes Umkrystallisiren die bei 120° schmelzende reine Verbindung in kleinen weifsen Blättchen gewonnen werden. Um jeden Zweifel an der Identität des

aus Dibenzyl gewonnenen Toluylens mit dem auf gewöhnlichem Wege erhaltenen zu heben, haben wir noch eine Reaction mit jenem angestellt, welche Limpricht, Schwanert, Brunner und Jena *) als besonders characteristisch für Toluylen hervorheben. Sie gründet sich darauf, dafs eine ätherische Lösung von Toluylen bei Zusatz von Brom augenblicklich kleine Blättchen von dem schwer löslichen Toluylenbromid $\begin{matrix} C_6H_5-CHBr \\ | \\ C_6H_5-CHBr \end{matrix}$ fallen läfst. Eine Lösung von Dibenzyl bleibt bei Zusatz von Brom klar. Unser Toluylen verhielt sich genau so, wie angegeben. Die erhaltene Bromverbindung schmolz bei 230 bis 235°.

Das von dem des Diphenyls so abweichende Verhalten des Dibenzyls beweist wiederum, wie sehr der Character der aromatischen Verbindungen durch den Eintritt sogenannter Seitenketten aus der Gruppe der fetten Verbindungen verändert wird.

---

71) Notiz über Umwandlung von Thiophenol (Phenylsulfhydrat) in Phenylbisulfid;

von *Denselben*.

Das Thiophenol (Phenylsulfhydrat) läfst sich bekanntlich auf verschiedenen Wegen in das Phenylbisulfid umwandeln, z. B. durch Einwirkung von Chlor oder Brom, durch oxy-

---

*) Vgl. Limpricht und Schwanert, über einige Verbindungen der Toluolgruppe, diese Annalen CXLV, 330; L. Brunner, über Destillationsproducte des Tri- und Bibenzylamins, Inaug.-Diss., Greifswald 1869; A. W. Jena, über Toluylen und Tolan, Inaug.-Diss., Kiel 1869.

dirende Substanzen, durch Verdunstenlassen seiner ammoniakalischen Lösung in flachen Gefäfsen an der Luft u. s. w.; z. B.

$$2\left(\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\!\!>\!S\right) + Cl_2 = 2\,HCl + \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!S_2$$

$$\text{oder } 2\left(\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\!\!>\!S\right) + O = H_2O + \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!S_2.$$

Sehr leicht gelingt die Ueberführung des Sulfhydrats in das Bisulfid auch durch Erhitzen seiner Quecksilberverbindung, wobei dieselbe in Hg und Bisulfid zerfällt:

$$(C_6H_5)_2S_2Hg = (C_6H_5)_2S_2 + Hg.$$

Die durch Auflösen von Quecksilberoxyd in einer heifsen Lösung von Sulfhydrat und Krystallisirenlassen der Lösung leicht darzustellende Quecksilberverbindung erhitzt man in trockenem Zustande in einer kleinen Retorte; bei einer gewissen Temperatur zerlegt sie sich in Quecksilber und es destillirt Phenylbisulfid über, welches durch Umkrystallisiren aus Weingeist leicht zu reinigen ist.

Es schmolz bei 60° und bildete kleine glänzende weifse Nadeln, die in Wasser unlöslich waren, sich in Alkohol und Aether lösten, und mit Zink und Schwefelsäure übergossen sogleich in Sulfhydrat (kenntlich an seinem widrigen Geruche, der gelben Färbung, welche es auf Bleipapier hervorrief), übergeführt wurden.

Dieselbe Zersetzung erleidet die Quecksilberverbindung, wenn man sie mit Wasser in einem geschlossenen Rohre auf 180° erhitzt.

Dieses Verhalten des Quecksilberphenylsulfhydrats ist um so auffallender, als Kekulé *) von der entsprechenden Bleiverbindung nachgewiesen hat, dafs sie sich nach Gleichung:

$$(C_6H_5)_2S_2Pb = PbS + (C_6H_5)_2S$$

in Schwefelblei und das Sulfür zerlegt (vgl. oben S. 107).

---

*) Zeitschr. f. Chemie N. F. III, 193.

Es schien uns nun auch interessant, das Verhalten des nächst höheren entsprechenden Gliedes der Sulfhydratreihe unter denselben Verhältnissen kennen zu lernen.

Es wurde das durch Reduction des Chlorürs der Toluolschwefelsäure durch Zink und Schwefelsäure entstehende Toluolsulfhydrat $C_6H_4\left\langle{CH_3 \atop HS}\right.$ (das Metabenzylsulfhydrat Märker's) *) in die von Märker schon beschriebene Quecksilberverbindung — durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Quecksilberoxyd — übergeführt und diese der trockenen Destillation unterworfen. Es zeigte sich dabei, dafs sie sich im Sinne folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_4\left\langle{CH_3 \atop }\right. \\ \quad HgS_2 \\ C_6H_4\left\langle{ \atop CH_3}\right. \end{matrix} = HgS + \begin{matrix} C_6H_4\left\langle{CH_3 \atop }\right. \\ \quad S \\ C_6H_4\left\langle{ \atop CH_3}\right. \end{matrix}$$

in Toluolsulfür und Schwefelquecksilber zerlegt. Abscheidung von metallischem Quecksilber und Bildung von Bisulfür wie bei der Phenylverbindung fand nicht statt. Es verhält sich also die Quecksilberverbindung des Toluolsulfhydrats wie seine Bleiverbindung, deren Zerfall in Schwefelblei und Toluolsulfür der Eine von uns vor einiger Zeit beschrieben hat **). Das aus der Quecksilberverbindung erhaltene Toluolsulfür glich jenem vollkommen; es bildete ein dickliches Oel, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, namentlich in Aether, von eigenthümlichem, an Toluolsulfhydrat erinnerndem Geruch.

Wir waren Anfangs, ehe wir das Verhalten der Quecksilberverbindung des Toluolsulfhydrats kennen gelernt hatten, geneigt, anzunehmen, dafs das abweichende Verhalten der Quecksilberverbindung des Thiophenols in der geringeren Affinität des Schwefels zu dem Quecksilber seinen Grund habe. Da aber die Quecksilberverbindung des Toluolsulf-

*) Diese Annalen CXXXVI, 79; CXL, 87.

**) Daselbst CXLIX, 101 : Ueber *Toluolbisulfoxyd* und *Toluolsulfür*; von Otto, Gruber und Löwenthal.

hydrats in ganz analoger Weise, wie die Bleiverbindungen, bei der Destillation Schwefelquecksilber liefert, so kann hierin der Grund nicht liegen. Es scheint uns deshalb wahrscheinlicher, anzunehmen, dafs die Zersetzung des Quecksilberthiophenols schon bei einer Temperatur stattfindet, bei welcher die Affinität des Quecksilbers zu dem Schwefel noch nicht zur Geltung kommt, so dafs Bisulfid und metallisches Quecksilber auftreten können, während umgekehrt die Zersetzung der homologen Toluolverbindung erst bei so hoher Temperatur erfolgt, dafs Schwefel und Quecksilber sich zu Schwefelquecksilber vereinigen und so nur Sulfür entsteht.

Ganz eben so verhielten sich die aus dem isomeren Benzylsulfhydrat dargestellten Quecksilber- und Bleiverbindung. Beide zersetzten sich bei der Destillation in Schwefelquecksilber resp. Schwefelblei; da aber bekanntlich, wie Märker (a. a. O.) zuerst nachgewiesen hat, das Benzylsulfür bei der Destillation unter Schwefelwasserstoffentwicklung in Toluylen und andere Körper (Toluol, Thionessal und Tolallylsulfür) zerfällt, so konnte selbstverständlich unter den Destillationsproducten der Quecksilberverbindung des Benzylsulfhydrats kein Benzylsulfür sondern nur dessen Zersetzungsproducte enthalten sein; die Bildung von Benzylsulfür und die weitere Entstehung von Toluylen aus demselben demonstriren die folgenden Gleichungen :

$$\text{I.}\quad \begin{array}{c} C_6H_5\text{-}CH_2 \\ | \\ HgS_2 \\ | \\ C_6H_5\text{-}CH_2 \end{array} = HgS + \begin{array}{c} C_6H_5\text{-}CH_2 \\ | \\ S \\ | \\ C_6H_5\text{-}CH_2 \end{array};$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{c} C_6H_5\text{-}CH_2 \\ | \\ S \\ | \\ C_6H_5\text{-}CH_2 \end{array} = H_2S + \begin{array}{c} C_6H_5\text{-}CH \\ \| \\ C_6H_5\text{-}CH \end{array}.$$

Aus den Destillationsproducten der Blei- und der Quecksilberverbindung wurde das Toluylen mit Weingeist ausgezogen, an seinem Schmelzpunkt (120°), seiner Krystallform und der schwer löslichen, bei 230 bis 235° schmelzenden

$$\begin{matrix} C_6H_5\text{-}CHBr \\ | \\ C_6H_5\text{-}CHBr \end{matrix}$$

Bromverbindung erkannt, welche sich aus seiner ätherischen Lösung bei Zusatz von Brom augenblicklich ausschied.

Das zu den Versuchen dienende Benzylsulfhydrat war durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Bromtoluol dargestellt worden.

Greifswald, Anfang August 1869.

---

72) Ueber zwei isomere Pentachlorbenzole und Bichlorbenzolchlorid;

von *Robert Otto.*

In einer früheren Arbeit „über die Einwirkung des Chlors auf Sulfobenzid *)" habe ich unter anderen einige chlorhaltige Derivate des Benzols beschrieben, die ich durch Behandlung des Sulfobenzids im Sonnenlichte mit Chlor und durch Zersetzung des dabei unter Austritt von SO_2 als Sulfurylchlorür entstehenden ölförmigen Productes — in jener Abhandlung mit A bezeichnet — mit Kali erhalten hatte. Diese Chlorsubstitute waren insofern interessant, weil sie mit den gleich zusammengesetzten, von Jungfleisch**) direct aus Benzol durch Behandlung desselben mit Chlor (nach

*) Diese Annalen CXLI, 93.

**) Compt. rend. LXII, 635; im Auszug Zeitschrift f. Chemie N. F. I, 672; II, 221.

Zusatz von Jod) erhaltenen und beschriebenen Körper nicht identisch waren. Von meinen neuen Versuchen über Sulfobenzid *) abermals im Besitze einer größeren Menge jener Verbindungen, hatte ich die Absicht, dieselben weiter zu untersuchen, als ich durch die Zeitschrift für Chemie davon Kenntnifs erhielt, dafs Jungfleisch dieselben Producte auf einem anderem Wege, durch Einwirkung von Chlor auf Monochlorbenzol im Sonnenlichte und Zersetzung des dabei sich bildenden Oeles mit Kali, erhalten habe und mit der ausführlichen Untersuchung derselben beschäftigt sei **). Ich glaubte deshalb von meinem Vorhaben abstehen zu können. Folgende Notizen mögen jedoch, obgleich inzwischen auch die ausführliche Arbeit von Jungfleisch erschienen ist ***), noch Platz finden †).

Pentachlorbenzole. Ich bin der Erste gewesen, welcher die Existenz zweier Verbindungen von der empirischen Formel C_6HCl_5 dargethan hat (a. a. O.). Da nach der Ansicht Kekulé's über die Constitution des Benzols die Existenz zweier isomerer Pentachlorbenzole nicht möglich ist, und da die Existenz dieser Verbindungen nicht von allen Chemikern als erwiesen angesehen wird, so schien es mir von Interesse, meine früheren Angaben über diese Verbindungen nochmals zu prüfen. Hiernach, sowie nach den Untersuchungen von

*) Diese Annalen CXLIX, 174.

**) Vgl. Zeitschrift f. Chemie, N. F. IV, 484 : über eine neue Reihe von Chlorsubstituten des Benzols, von Emil Jungfleisch; im Ausz. aus Bull. soc. chim. IX, 346.

***) Recherches sur les dérivés chlorés de la benzine, Annal. d. chim. et de phys. IV. sér., t. XV; auch Thèses présentées à la faculté des sciences de Paris pour obtenir le grade de docteur-ès-sciences physiques, Paris 1868.

†) Die Publikation dieser Notizen ist zufällig verspätet worden; ich habe sie schon 1868 in Dresden der chemischen Section der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte vorgelegt.

Jungfleisch, kann wohl kein Zweifel mehr darüber sein, *dafs zwei Verbindungen von der empirischen Formel* C_6HCl_5 existiren. Ich will die Darstellung derselben nochmals beschreiben.

Trockenes Sulfobenzid wird recht anhaltend im directen Sonnenlicht mit Chlor behandelt; das dabei sich bildende ölige, unangenehm modrig riechende Product — A — vermischt man mit 3 bis 4 Volumen absoluten Alkohols, wobei kleine Mengen aus Bichlorbenzolchlorid (siehe unten) bestehender Krystalle zurückbleiben, zerlegt die alkoholische Lösung vollkommen mit Kali und giefst die alkalische Flüssigkeit in Wasser. Hierbei scheidet sich eine Menge eines öligen, bald krystallinisch werdenden Productes ab, welches, wenn die Einwirkung des Chlors lange genug gewährt hatte, fast ausschliefslich aus einem Gemenge der beiden Pentachlorbenzole besteht. Nach dem Waschen mit Wasser löst man dasselbe in vielem heifsem Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich das am Höchsten schmelzende Pentachlorbenzol, da es in kaltem Weingeist so gut wie unlöslich ist, fast vollständig ab.

Es bildet sehr feine, voluminöse, prachtvoll seideglänzende Nadeln, die in Wasser völlig unlöslich sind, sich in Aether und heifsem absolutem Weingeist ebenfalls nur wenig lösen, aber leicht löslich sind in Benzol und Chloroform. Zum Umkrystallisiren derselben bedient man sich am Besten eines Gemisches aus viel Weingeist und wenig Benzol. Der Schmelzpunkt der ganz reinen Verbindung liegt zwischen 198 und 199°. Erweicht sie schon unter diesem Punkte, so ist sie nicht chemisch rein. Ich habe früher angegeben, dafs sie schon bei 170° teigig würde. Nach Jungfleisch soll sie bei 175° schmelzen, wenn man sie sofort in ein auf diese Temperatur erhitztes Bad bringt; nach dem Erstarren soll ihr Schmelzpunkt aber bei 198° liegen. Ich habe an der ganz

reinen Verbindung unter den erwähnten Umständen diese Erscheinung nicht beobachten können; ein vollständiges Schmelzen derselben unter 198 bis 199° fand nie statt, höchstens ein Teigigwerden.

0,390 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,4070 CO_2 und 0,015 H_2O, was zu der Formel C_6HCl_5 stimmt.

	Berechnet		Gefunden
C_6	72	28,7	28,4
H	1	0,4	0,4
Cl_5	177,5	70,9	—
	250,5	100,0.	

Ob die Verbindung wirklich das durch die Formel C_6HCl_5 ausgedrückte Moleculargewicht besitzt, oder ein Polymeres von dieser Formel, darüber kann nur, vorausgesetzt, dafs sie sich unzersetzt in Dampf verwandeln läfst, die Dampfdichte entscheiden.

Aufser diesem Pentachlorbenzol existirt noch ein *zweites*, welches zuerst von Jungfleisch durch Behandlung von jodhaltigem Benzol mit Chlor erhalten, später aber auch von mir unter den Zersetzungsproducten des Oeles A mit Kali (siehe oben) beobachtet wurde.

Es ist in der alkoholischen Mutterlauge, die nach dem Auskrystallisiren der bei 195° schmelzenden Verbindung bleibt, enthalten, und da es in Alkohol, selbst kaltem, sehr leicht löslich ist, ohne Schwierigkeit von jener zu trennen. Nach Jungfleisch schmilzt dasselbe bei 74°. Der Schmelzpunkt meines früher dargestellten, nur in kleinen Mengen erhaltenen, noch nicht ganz reinen Präparates lag zwischen 79 und 85°. Ich habe die Verbindung jetzt in gröfserer Menge unter Händen gehabt. Ihr Schmelzpunkt — sie war so oft umkrystallisirt, bis sich derselbe bei weiterer fractionirter Krystallisation nicht mehr änderte — lag bei 85°.

Aufser ihrer leichteren Löslichkeit in Weingeist unterscheidet sich diese Verbindung von der isomeren durch ihre Krystallform; sie scheidet sich aus Weingeist in kleinen farblosen Nadeln aus, die aber viel dicker sind, als die, in welchen das bei 198° schmelzende Product auftritt.

Dichlorbenzolchlorid. — Jungfleisch beschreibt u. A. unter den bei Einwirkung von Chlor auf Monochlorbenzol entstehenden Producten eine aus Chloroform in gut ausgebildeten schiefen rhomboïdalen Prismen krystallisirende Verbindung, welche er nach ihrer Analyse und nach ihrem Verhalten gegen Kali als Dichlorbenzolchlorid $C_6H_4Cl_2 . Cl_6$ ansieht, und spricht die Vermuthung aus, dafs dieselbe identisch sei mit *der* Verbindung, welche beim Auflösen des bei Einwirkung von Chlor aus dem Sulfobenzid sich bildenden Oels A in absolutem Weingeist ungelöst zurückbleibt (in meiner früheren Abhandlung als Krystalle B bezeichnet), für welche ich die Formel $C_6H_5Cl_7$ aufgestellt hatte.

Da mir von diesen Krystallen noch eine Portion zu Gebote stand, so habe ich dieselben nach der Angabe von Jungfleisch nochmals aus heifsem Chloroform umkrystallisirt, sie dann über Schwefelsäure im Vacuo getrocknet und zur Feststellung ihrer Zusammensetzung mit chromsaurem Blei verbrannt, wobei namentlich auch auf möglichste Genauigkeit der Wasserstoffbestimmung Acht gegeben wurde.

0,2720 Grm. gaben 0,1940 CO_2 und 0,0280 H_2O = 19,5 pC. C und 1,1 pC. H.

Diese Zahlen stimmen zu der Formel $C_6H_4Cl_8$, welche 20,0 pC. C und 1,1 pC. H und 78,9 pC. Cl verlangt. Die Formel $C_6H_5Cl_7$ verlangt hingegen 22,1 pC. C, 1,5 pC. H und 76,4 pC. Cl. Die Resultate meiner früheren Analysen stimmen zu beiden Formeln. Wahrscheinlich war das Prä-

parat noch durch ein chlorärmeres Product verunreinigt gewesen *).

Die Vermuthung von Jungfleisch, sein Dichlorbenzolchlorid sei identisch mit diesem von mir früher als $C_6H_5Cl_7$ angesprochenen Körper, ist hiernach richtig gewesen. Einen weiteren Beweis der Identität meiner Verbindung mit Dichlorbenzolchlorid liefert ihr Verhalten gegen Kali, wobei sich dieselbe wie das Dichlorbenzolchlorid nach Gleichung :

$$C_6H_4Cl_2 . Cl_6 = C_6HCl_5 + 3HCl$$

unter Austritt von Salzsäure in Pentachlorbenzol zerlegt. Dafs beim Erhitzen mit weingeistigem Kali 3 HCl austreten, wurde durch einen besonderen quantitativen Versuch — wobei das Chlor als AgCl ausgefällt wurde — festgestellt. Gefunden wurden 28,7 pC. Cl; berechnet 29,6 pC.

Das bei der Zersetzung sich bildende Pentachlorbenzol ist identisch mit der oben beschriebenen, bei 85° schmelzenden Verbindung; es stimmt in allen Eigenschaften, auch im Schmelzpunkt, damit überein. Nach Jungfleisch soll das aus Dichlorbenzolchlorid entstehende Pentachlorbenzol bei 74° schmelzen.

Nachschrift. Beilstein und Kuhlberg haben neuerdings, durch Behandlung von Tetrachlortoluolchlorid $C_6HCl_4-CH_2Cl$ mit Chlor (vgl. ihre Notiz über Benzolderivate aus Toluol, Zeitschrift für Chemie N. F., V, 529), ein Pentachlorbenzol erhalten, dessen Schmelzpunkt fast übereinstimmend mit dem von mir an meinem Präparate beobachteten bei 84° lag.

---

*) Ich fand

	C	21,7	20,8	21,2
	H	1,6	1,5	1,7
	Cl	76,8	77,0	—

73) Ueber Quecksilberdinaphtyl;

von *Demselben.*

Im Anschlusse an eine frühere, gemeinschaftlich mit Herrn Möries in diesen Annalen veröffentlichte Abhandlung über Quecksilberdinaphtyl *) theile ich im Folgenden einige weitere, bei der Untersuchung dieser Verbindung gewonnene Resultate mit.

Darstellung des Quecksilberdinaphtyls. — Das zu meinen früheren Versuchen benutzte Quecksilberdinaphtyl war durch Einwirkung von teigigem Natriumamalgam auf Monobromnaphtalin, welches in bei 120 bis 140° siedendem Steinkohlentheeröl gelöst war, gewonnen worden. Sehr viel leichter geht die Zersetzung des Bromnaphtalins durch das Natriumamalgam von Statten, wenn man nach dem vortrefflichen Vorschlage von Frankland und Duppa **) dem Gemisch von Bromnaphtalin und Benzol etwas Essigsäureäthyläther ($^1/_{10}$ vom Volumen des angewandten Bromnaphtalins) hinzufügt. Die Reaction vollendet sich sodann viel vollständiger und in weit kürzerer Zeit. Aus der Benzollösung krystallisirt das Quecksilberdinaphtyl sogleich chemisch rein in kleinen, ganz weifsen Krystallen heraus ***).

---

*) Ueber das Quecksilbernaphtyl und einige Derivate des Naphtalins, CXLVII, 164.

**) Diese Annalen CXXX, 104. Frankland und Duppa wandten diese Methode zuerst bei der Darstellung des Quecksilberdiäthyls und homologer Verbindungen an.

***) Wie Frankland und Duppa a. a. O. angegeben haben, kann man sich statt des Essigsäureäthyläthers auch des Essigsäuremethyläthers und des Ameisensäureäthyläthers bedienen. Denselben Erfolg hat man nach meinen Beobachtungen bei Anwendung des Essigsäure- und Buttersäureamyläthers.

Einwirkung von Jod auf Quecksilberdinaphtyl. — Ich habe in meiner früheren Abhandlung angegeben, dafs sich das Quecksilberdinaphtyl mit 2 Atomen Jod zu Quecksilberdinaphtylbijodid vereinigen könne. Diese Angabe beruht auf einem Irrthum. Es verhält sich das Quecksilberdinaphtyl gegen Jod genau so, wie das Quecksilberdiphenyl, das Quecksilberditolyl und viele andere mercurorganische Verbindungen. Bei Einwirkung von 2 Atomen Jod zerfällt es nach Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\rangle Hg + 2\,Jd = \left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\Jd\end{matrix}\right\rangle Hg + C_{10}H_7Jd$$

in Quecksilbermononaphtyljodid und Jodnaphtalin; bei fernerer Einwirkung zweier Atome Jod spaltet sich das Quecksilbermononaphtyljodid in Quecksilberjodid und Jodnaphtalin. Die Darstellung des Quecksilbermononaphtyljodids ist in meiner früheren Abhandlung ausführlich beschrieben worden; es scheidet sich bei Zusatz von 2 Atomen Jod zu einer gesättigten Lösung von 1 Molecül Quecksilberdinaphtyl in Kohlenstoffsulfid theilweise aus; der Rest bleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels neben Jodnaphtalin als krystallinische Masse zurück und kann von diesem durch Abwaschen mit Aether, in welchem das Quecksilbernaphtyljodid so gut wie unlöslich ist, mit Leichtigkeit getrennt werden. — Das aus vielem kochendem Weingeist oder aus einem Gemische von Weingeist und Benzol umkrystallisirte Quecksilbermononaphtyljodid bildet, wie früher schon angegeben worden ist, atlasglänzende biegsame Nadeln, die unter dem Mikroscop als langgestreckte, rhombisch zugespitzte Säulen erscheinen, unlöslich in Wasser, löslich in heifsem Alkohol, Chloroform, Benzol und Kohlenstoffsulfid. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 185°.

0,3825 Grm. Jodid gaben mit Kalk geglüht 0,1940 AgJd = 27,4 pC. Jod. Die Formel $C_{10}H_7JdHg$ verlangt 28,0 pC. Jod.

Das Quecksilbermononaphtyljodid bildet sich auch, wie die entsprechende Phenylverbindung, aus Quecksilberdinaphtyl und Quecksilberjodid nach Gleichung:

$$(C_{10}H_7)_2Hg + HgJd_2 = 2(C_{10}H_7JdHg).$$

Schliefst man gleiche Molecule beider Verbindungen mit Weingeist in ein Rohr ein und erhitzt beiläufig eine Stunde auf 150°, so ist die Bildung der Jodquecksilberverbindung vor sich gegangen. Sie gleicht in allen Eigenschaften der durch Zusammenbringen von Jod und Quecksilberdinaphtyl entstehenden.

Quecksilbermononaphtylbromid bildet sich wie die entsprechende Jodverbindung durch Einwirkung von 2 Atomen Brom auf Quecksilberdinaphtyl (neben Bromnaphtalin), oder durch Erhitzen von Quecksilberdinaphtyl mit Quecksilberbromid im geschlossenen Rohre eine Stunde lang auf 120 bis 130°.

Das *Quecksilbermononaphtylbromid* bildet der entsprechenden Jodverbindung ähnliche atlasglänzende, biegsame, bei 195 bis 196° schmelzende Nadeln, die in Wasser unlöslich sind, sich in heifsem Alkohol, Chloroform, Benzol und Kohlenstoffsulfid lösen.

Verhalten des Quecksilbermononaphtyljodids gegen nascirenden Wasserstoff und Natriumamalgam. — Läfst man Quecksilbermononaphtyljodid in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam in Berührung, so wird dasselbe unter Abscheidung von Quecksilber und Bildung von Jodnatrium leicht in Quecksilberdinaphtyl nach Gleichung :

$$2\left(\begin{matrix}C_{10}H_7\\Jd\end{matrix}\!\!>Hg\right) + 2H = Hg + 2HJd + (C_{10}H_7)_2Hg$$

übergeführt. Dieselbe Zersetzung findet statt, wenn man die Lösung des Quecksilbernaphtyljodids in wasserfreiem Benzol mit Natriumamalgam bei gelinder Wärme in Berührung läfst :

$$2\left(\begin{matrix}C_{10}H_7\\Jd\end{matrix}\!\!>Hg\right) + 2Na = Hg + 2NaJd + (C_{10}H_7)_2Hg.$$

Das Quecksilberdinaphtyl wurde an seiner Krystallform, seinem Schmelzpunkte (243°) und seiner Zersetzung in Naph-

talin und Quecksilberchlorid bei Einwirkung von Salzsäure leicht erkannt.

Essigsäure-Quecksilbermononaphtyl. — Die Darstellung und die Eigenschaften dieser Verbindung sind bereits in der früheren Abhandlung beschrieben worden. Im Anschlusse an die bei dem Essigsäure-Quecksilbermonophenyl erwähnten Versuche habe ich auch das Verhalten der Naphtylverbindung gegen nascirenden Wasserstoff, Schwefelammonium und Jod untersucht.

Läfst man das Essigsäure-Quecksilbermononaphtyl in alkoholischer Lösung bei gelinder Wärme eine Zeit lang mit Natriumamalgam in Berührung, so wird es vollständig unter Abscheidung von Quecksilber in Naphtalin und Essigsäure (resp. essigsaures Natrium) zerlegt :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\text{-}O\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\rangle Hg + 2H = Hg + C_2H_4O_2 + C_{10}H_8.$$

Aus der alkoholischen Lösung fällt Wasser das Naphtalin (kenntlich an seinem Schmelzpunkte u. s. w.). Das Filtrat enthält das essigsaure Salz; es liefert nach der Entfernung des Alkohols bei Destillation mit Schwefelsäure Essigsäure.

Löst man die Essigsäureverbindung in Alkohol und leitet Schwefelwasserstoff ein oder tröpfelt eine alkoholische Lösung von Ammoniumsulfhydrat hinzu, so entsteht sogleich ein weifser käsiger Niederschlag, der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist, sich in heifsem Benzol etwas auflöst. Erwärmt man denselben mit überschüssigem Schwefelammonium, am Besten in einem geschlossenen Rohre auf 100°, eine Zeit lang, so zersetzt er sich in Naphtalin, essigsaures Salz und Schwefelquecksilber.

Das Endresultat der Einwirkung von Schwefelammonium auf die Essigsäureverbindung läfst sich durch folgende Gleichung ausdrücken :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\text{-}O\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\rangle Hg + H_2S = C_2H_4O_2 + C_{10}H_8 + HgS.$$

Die Essigsäure-Naphtylverbindung zeigt also auch in dieser Hinsicht ein der entsprechenden Phenylverbindung vollkommen analoges Verhalten. Der Nachweis der bei der Reaction entstehenden Producte geschah in der bei der Phenylverbindung angegebenen Weise. Das vor der völligen Zersetzung der Essigsäureverbindung entstehende weifse Product habe ich nicht näher untersucht. Ich vermuthe, dafs dasselbe eine s. g. Doppelverbindung von unzersetztem Essigsäure-Quecksilbernaphtyl mit Schwefelquecksilber repräsentirt.

Läfst man auf in Wasser gelöstes Essigsäure-Quecksilbernaphtyl (1 Molecul) Jod (4 Atome) einwirken, so zerfällt die Naphtylessigsäureverbindung wie die entsprechende Phenylverbindung unter Bildung von Quecksilberjodid, Jodnaphtalin und Essigsäure. Man kann auch hier annehmen, dafs sich zunächst nach Gleichung :

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O\text{-}O \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\right\rangle Hg + 4\,Jd = HgJd_2 + \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Jd \end{matrix}\right\rangle O + C_{10}H_7Jd$$

das von Schützenberger zuerst dargestellte Essigsäurejod bildet, welches im Augenblicke seiner Entstehung sich weiter unter Bildung von Essigsäure und Jodsäure zerlegt *). Der Nachweis der bei der Zersetzung sich bildenden Producte geschah in der bei der entsprechenden Phenylverbindung angegebenen Weise. — Bei Einwirkung von zwei Atomen Jod auf ein Molecul der Essigsäureverbindung bildet sich eine aus der alkoholischen Lösung durch Wasserzusatz als voluminöser grünlich-gelber Niederschlag sich abscheidende Zwischenverbindung, deren Isolirung und Reinigung aber wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit nicht gelang. Bei dem Versuche, sie aus Lösungsmitteln umzukrystallisiren, zerfiel sie in Jodnaphtalin, Quecksilberjodür und andere, nicht näher untersuchte Producte.

---

*) Vgl. oben S. 120.

Alle diese Versuche sind beweisend dafür, dafs dem Essigsäure-Quecksilbermononaphtyl die durch die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\text{-}O\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\rangle Hg$ angedeutete Structur zukommt.

Ameisensäure- und Buttersäure-Quecksilbermononaphtyl. — In meiner früheren Abhandlung steht: „Concentrirte Ameisensäure und Buttersäure wirken auf Quecksilbernaphtyl in gleicher Weise wie Essigsäure ein. Die Ameisensäure giebt eine krystallisirende, die Buttersäure eine ölförmige Verbindung.“ Es mufs heifsen: die *Ameisensäure* giebt eine *ölförmige*, die *Buttersäure* eine *krystallisirende* Verbindung.

Das Buttersäure-Quecksilbermononaphtyl bildet sehr feine, zarte, seideglänzende, aus rhombischen Prismen bestehende, geruchlose, bei 200° schmelzende Nadeln, die in kaltem Wasser sich kaum lösen, reichlicher in heifsem Wasser, Alkohol und Buttersäure. Die Verbindung bildet in ihren Reactionen das völlige Analogon der entsprechenden Essigsäureverbindung.

---

74) Ueber Sulfotoluid;

von *Robert Otto* und *Alfred Gruber.*

Deville ist der Erste gewesen, welcher einige Angaben über Sulfotoluid gemacht hat *). Als er Toluol mit rauchender Schwefelsäure behandelte und das entstehende Product in Wasser gofs, schied sich, indem Toluolschwefelsäure in Lösung blieb, ein glänzendes krystallinisches Pulver aus, welches er für das, dem durch Einwirkung von Schwefel-

*) Diese Annalen XLIV, 306.

säureanhydrid auf Benzol neben Benzolschwefelsäure entstehenden Sulfobenzid entsprechende Sulfotoluid ansah.

Man stellt das Sulfotoluid ganz so wie das Sulfobenzid dar, indem man in reines, durch Wasser abgekühltes, bei 112° siedendes Toluol so lange Schwefelsäureanhydrid einleitet, bis sich aus dem Reactionsproducte beim Verdünnen mit Wasser kein unverändertes Toluol mehr abscheidet, dann die ölige Masse in Wasser giefst und das dabei sich abscheidende Sulfotoluid durch Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt. In dem schwefelsäurehaltigen Wasser bleibt Toluolsulfosäure gelöst.

Die Bildung des Sulfotoluids neben Toluolschwefelsäure erfolgt nach folgender Gleichung :

$$3\,C_6H_5\text{-}CH_3 + 2\,SO_3 = \begin{matrix} C_6H_4 < CH_3 \\ > SO_2 \\ C_6H_4 < CH_3 \end{matrix} + C_6H_4 \begin{matrix} < CH_3 \\ < SO_3 . H \end{matrix} + H_2O.$$

Sulfotoluid Toluolschwefelsäure.

Die Ausbeute an Sulfotoluid aus Toluol ist stets viel geringer als die, welche man von der entsprechenden Benzolverbindung aus Benzol erhält *).

0,2615 Grm. gaben 0,6605 CO_2 und 0,1515 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	168	68,3	68,8
H_{14}	14	5,7	6,4
S	32	13,0	—
O_2	32	13,0	—
	246	100,0.	

*) Ich habe in einer Abhandlung : über Bichlorsulfobenzid (diese Annalen CXLV, 28), beiläufig erwähnt, dafs es mir nicht gelungen sei, durch Einwirkung von SO_3 auf Toluol Sulfotoluid zu erhalten, und die Vermuthung ausgesprochen, dafs der von Deville beobachtete Körper Sulfobenzid gewesen sein könne, herrührend von einer Verunreinigung seines Toluols (durch trockene Destillation von Tolubalsam gewonnen) mit Benzol. Wahrscheinlich war bei dem Versuche, auf welchen sich diese meine Ansicht stützte, durch zu lange Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids und durch Bildung von Schwefelsäure das Sulfotoluid in Sulfotoluolsäure übergegangen.

Das Sulfotoluid bildet langsam aus Benzol krystallisirt schöne glasglänzende, geruchlose, durchsichtige, oft mehrere Linien grofse klinorhombische Prismen; aus heifsem Alkohol scheidet es sich in kleinen tafelförmigen prismatischen Formen aus. Es schmilzt bei 155 bis 156°, ist völlig unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Weingeist und Aether, leichter in siedendem Alkohol, Benzol, Kohlenstoffsulfid und Chloroform. Es ist in kleinen Mengen erhitzt unzersetzt flüchtig. Beim längeren Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure löst es sich allmälig, indem es in Toluolschwefelsäure übergeführt wird :

$$\begin{matrix} C_6H_4 \langle {CH_3 \atop } \\ \quad > SO_2 \\ C_6H_4 \langle {\atop CH_3} \end{matrix} + SO_2 \langle {OH \atop OH} = 2\, C_6H_4 \langle {CH_3 \atop SO_3H} .$$

In rauchender rother Salpetersäure löst es sich; durch Wasserzusatz wird es aus dieser Lösung unverändert abgeschieden; beim Erwärmen mit einem Gemische aus Schwefelsäure und Salpetersäure wird es in krystallisirbare Nitroproducte übergeführt.

Beim Erhitzen des Sulfotoluids im geschlossenen Rohre mit Wasser oder mit concentrirtem alkoholischem Kali bis auf 160° während mehrerer Stunden erleidet dasselbe keine Veränderung.

Wird Sulfobenzid im Sonnenlichte mit Chlorgas behandelt, so zerfällt dasselbe *) unter Austritt von SO_2 als Sulfurylchlorür in chlorhaltige Abkömmlinge des Benzols. Eine gleiche Veränderung erleidet das Sulfotoluid; eine kleine Menge desselben wurde in einer mit Chlor gefüllten Flasche längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt; es zerflofs nach

---

*) Vgl. diese Annalen CXLI, 94 : über die Einwirkung des Chlors auf Sulfobenzid, von Robert Otto u. Heinrich Ostrop, und daselbst CXLIX, 174 : über Sulfobenzid und zwei isomere Bichlorsulfobenzide, von Rob. Otto u. Alfr. Gruber.

und nach zu einer öligen Masse, welche einen deutlichen Geruch nach Sulfurylchlorür besafs. Wurde dieselbe mit Wasser geschüttelt, so konnte in dem Wasser Schwefelsäure nachgewiesen werden. Der Versuch wurde in so kleinem Mafsstabe angestellt, dafs auf eine Untersuchung der chlorhaltigen Abkömmlinge des Toluols verzichtet werden mufste.

Behandelt man Sulfobenzid im zerstreuten Lichte bei seinem Schmelzpunkte mit Chlor oder Phosphorchlorid, so zerfällt es im Sinne folgender Gleichungen in das Chlorür der Benzolschwefelsäure und Monochlorbenzol *):

$$C_6H_5\text{-}SO_2\text{-}C_6H_5 + Cl_2 = C_6H_5\text{-}SO_2\text{-}Cl + C_6H_5Cl;$$
$$C_6H_5\text{-}SO_2\text{-}C_6H_5 + PCl_5 = C_6H_5\text{-}SO_2\text{-}Cl + C_6H_5Cl + PCl_3.$$

Ein analoges Zerfallen des Sulfotoluids in Chlortoluol und das Chlorür der Toluolschwefelsäure unter dem Einflusse des Chlors oder des Phosphorchlorids findet nicht statt.

Leitet man trockenes Chlor im zerstreuten Lichte in bis zu seinem Schmelzpunkte erhitztes Sulfotoluid, so wird es dadurch allmälig in eine gelbliche ölige, im Chlorstrom vollkommen überdestillirende Flüssigkeit umgewandelt. Zugleich tritt Salzsäure auf. Die Flüssigkeit riecht eigenthümlich, nicht unangenehm aromatisch, an Chlortoluol erinnernd. Es scheiden sich in ihr bei einigem Stehen kleine Mengen von Krystallblättchen aus, welche beim Auflösen der Flüssigkeit in Aether unlöslich zurückbleiben. Aus Alkohol umkrystallisirt schmelzen sie erst über 300° und enthalten 46,7 pC. Chlor. Es gelingt aber nicht, das flüssige Product vollständig von dieser festen Verbindung zu befreien; denn nach einiger Zeit setzten sich aus der nach dem Verdunsten des Aethers bleibenden Flüssigkeit neue Mengen der Krystalle ab. Diefs flüssige Product ist über 300° unzersetzt flüchtig, un-

*) Vgl. diese Annalen a. a. O. und CXXXV, 154: über Sulfobenzid und die Zersetzung desselben durch Phosphorchlorid, von R. Otto.

löslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Benzol und Kohlenstoffsulfid. Beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge wird es so gut wie gar nicht angegriffen; es gingen nur Spuren eines organischen Salzes in Lösung. Wäre dasselbe ein Gemenge von Sulfotoluolchlorür und Chlortoluol gewesen, so hätte sich beim Erwärmen mit Kali toluolschwefelsaures Kalium unter Zurücklassung von Chlortoluol bilden müssen.

Bei der Analyse wurde gefunden :

C	45,1	45,7
H	3,9	4,4
Cl	38,9	—

Aus diesen Analysen wagen wir keine bestimmte Formel aufzustellen. Annähernd stimmen die Zahlen für die Formel $C_{14}H_{12}Cl_2SO_2, Cl_2$, welche 43,5 pC. C, 3,1 pC. H und 36,8 pC. Cl erfordert. Das Auftreten von Salzsäure spricht gegen die Annahme, dafs das Product alle 4 Atome Chlor addirt enthält, während der Wasserstoffgehalt darauf hin zu deuten scheint, dafs dieselben nicht sämmtlich für Wasserstoff eingetreten sind.

In demselben Sinne wie das Chlor wirkt Phosphorchlorid auf Sulfotoluid ein. Um eine vollständige Zersetzung des Sulfotoluids herbeizuführen ist es aber nöthig, dasselbe mit einem Ueberschufs von Phosphorchlorid (d. h. mehr als zwei Moleculen) eine geraume Zeit am aufrecht stehenden Kühler oder in einer geschlossenen Röhre zu erhitzen. Beim Oeffnen der Röhre entweichen Ströme von Salzsäuregas. Das so erhaltene Product enthielt 39,2 pC. Chlor, was mit dem Chlorgehalt des durch Einwirkung von Chlor auf Sulfotoluid entstehenden Productes fast übereinstimmt.

Zur Feststellung der Constitution des Productes bedarf es eines eingehenderen Studiums seiner Zersetzungen. Wir wollen schliefslich erwähnen, dafs Natriumamalgam auf die alkoholische Lösung desselben zersetzend einwirkt; Wasser

fällt nach stattgefundener Zersetzung aus der alkoholischen Lösung eine bei 200 bis 210° unzersetzt siedende, angenehm riechende Flüssigkeit. Die nach Entfernung derselben bleibende alkalische Lösung enthält ein organisches Natriumsalz, aus dessen wässeriger Lösung Salzsäure eine weifse krystallisirbare, in Wasser schwer, leicht in Alkohol lösliche Säure abscheidet.

Greifswald, den 18. August 1869.

---

75) Ueber Essigsäure-Quecksilbermonomethyl und Essigsäure-Quecksilbermonoäthyl;

von *Robert Otto.*

Nachdem ich das Verhalten des Quecksilberphenyls, -tolyls und -naphtyls gegen Essigsäure und ähnliche Säuren kennen gelernt hatte *), schien es mir von Interesse, auch Quecksilberverbindungen aus der Gruppe der s. g. fetten Körper nach gleicher Richtung hin zu untersuchen. Ich wählte dazu das Quecksilberdimethyl und Quecksilberdiäthyl. Es zeigte sich, dafs diese mercurorganischen Verbindungen gerade so, wie die entsprechenden aus der Gruppe der aromatischen Substanzen, bei Einwirkung von Essigsäure unter Bildung von Methyl- und Aethylwasserstoff in analoge Essigsäure-Quecksilberverbindungen übergeführt werden. Man darf also wohl diese Reaction als eine allgemeine ansehen :

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle Hg + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\rangle O = CH_4 + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\text{-}O\\CH_3\end{matrix}\right\rangle Hg;$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\rangle Hg + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\rangle O = C_2H_6 + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\text{-}O\\C_2H_5\end{matrix}\right\rangle Hg.$$

*) Vgl. die früheren Abhandlungen.

Essigsäure-Mercurmonomethyl. — Man schliefst Quecksilberdimethyl *) mit Essigsäure in ein Rohr ein und erhitzt eine Stunde auf 120 bis 130°. Beim Oeffnen des Rohres entweicht Methylwasserstoff. Die Essigsäureverbindung bildet aus heifsem Eisessig krystallisirt prachtvoll atlasglänzende, oft mehrere Linien grofse weifse dünne rhombische Blättchen oder Tafeln, die bei 142 bis 143° schmelzen, einen eigenthümlichen widrigen, lange in der Nase haftenden Geruch besitzen, in kochendem Wasser und kalter Essigsäure so gut wie unlöslich sind, sich leichter in siedender Essigsäure und Weingeist lösen und mit den Wasserdämpfen flüchtig sind.

Gegen Salzsäure, Schwefelammonium, Jod verhält sich die Verbindung wie die entsprechenden aromatischen Körper.

Essigsäure-Mercurmonoäthyl. — Darstellung wie die der Methylverbindung, welcher sie auch in ihrer Krystallform und sonstigen Eigenschaften vollständig gleicht. Sie schmilzt bei 178°.

---

76) Ueber die Darstellung organischer Schwefelverbindungen mittelst unterschwefligsauren Natriums;

von *Demselben.*

Mit dem Studium der Einwirkung von unterschwefligsaurem Natrium auf verschiedene Gruppen organischer Ver-

---

*) Dasselbe war wie die entsprechende Aethylverbindung durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Jodmethyl (resp. -äthyl) unter Zusatz von Essigäther nach Frankland u. Duppa's Vorschrift bereitet worden.

bindungen Behufs Ueberführung derselben in schwefelhaltige Abkömmlinge beschäftigt, fand ich in einer in dem Archiv für Pharmacie [2] CXXVII, 73 (auch Zeitschr. f. Chemie, N. F., II, 543) enthaltenen Notiz, dafs A. Fröhde denselben Gegenstand zu bearbeiten begonnen und über die Ergebnisse seiner Versuche ausführliche Mittheilungen in Aussicht gestellt hatte.

Durch Erhitzen von essigsaurem Blei mit entwässertem unterschwefligsaurem Natrium erhielt er Thiacetsäure, und auf dieselbe Weise aus äthylschwefelsaurem Calcium Schwefeläthyl. Bei Einwirkung von unterschwefligsaurem Natrium auf Essigäther im geschlossenen Rohre entstand Schwefligsäure-Aethyläther.

In Folge dieser Angaben habe ich meine Versuche sistirt. Die folgenden Notizen mögen jedoch hier Platz finden.

Erhitzt man *Aethylalkohol* 20 Stunden im geschlossenen Rohre mit einer heifs gesättigten Auflösung von unterschwefligsaurem Natrium, so ist ein Theil des Aethylalkohols in Aethylsulfhydrat umgewandelt. Das von der Salzlösung bei gelindem Erwärmen abzutreibende Destillat besitzt den widerwärtigen Geruch des Mercaptans, löst Quecksilberoxyd auf und giebt mit Quecksilberchlorid einen weifsen Niederschlag. Es wird jedoch nur ein kleiner Bruchtheil des Alkohols in Sulfhydrat übergeführt.

Erhitzt man *Jodäthyl* mit einer Auflösung von unterschwefligsaurem Natrium im geschlossenen Rohre auf 150° 2 Stunden, so wird dasselbe unter gleichzeitiger Bildung von Jodnatrium in schwefelhaltige Abkömmlinge übergeführt. Das auf der Salzlösung schwimmende Product enthielt Aethylsulfhydrat, Aethylsulfür, aufser diesen aber jodhaltige, nicht unzersetzt destillirbare Körper, welche ich nicht näher untersucht habe. Unter diesen wird wahrscheinlich Triäthylsulfin-

jodür gewesen sein, welches sich nach Oefele *) bekanntlich durch Einwirkung von Jodäthyl auf Einfach-Schwefeläthyl bildet :

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right> S + C_2H_5Jd = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} SJd.$$

Eben so kann *Chlorbenzyl* ($C_6H_5 . CH_2Cl$) durch Kochen mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium unter gewöhnlichem Drucke oder im geschlossenen Rohre in schwefelhaltige Producte übergeführt werden. Man erhält ein bräunliches dickflüssiges, schwach nach bitteren Mandeln riechendes, viel freien Schwefel enthaltendes Oel, welches bei der Destillation unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff kleine Mengen Benzylsulfhydrat und Toluol, vorwiegend Toluylen $\begin{matrix} C_6H_5-CH \\ \| \\ C_6H_5-CH \end{matrix}$ liefert.

Bei sehr hoher Temperatur destillirt schliefslich Thionessal und Tolallylsulfür über.

Dieses sind die Producte, welche beim Erhitzen aus Benzylsulfür und Benzylsulfhydrat entstehen **). Hiernach darf man wohl auf die Bildung dieser Verbindungen bei Einwirkung von unterschwefligsaurem Natrium auf Chlorbenzyl schliefsen.

Greifswald, am 18. August 1869.

---

*) Vgl. Jahresbericht für Chemie f. 1863, 482; f. 1864, 478. Auch Saytzeff, über Trimethylsulfinjodür, daselbst f. 1867, 541.

**) Vgl. C. Märker, über einige schwefelhaltige Abkömmlinge des Toluols; diese Annalen CXXXVI, 75.

Ueber Diamidonitrophenylsäure, einen neuen Abkömmling der Pikrinsäure;

von *Peter Griefs.*

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Lösung von Pikrinsäure in alkoholischem Ammoniak hat Girard bekanntlich die Amidodinitrophenylsäure (Pikraminsäure) dargestellt. Man scheint bisher angenommen zu haben, als ob eine weitere Reduction der Pikrinsäure durch Schwefelwasserstoff nicht bewirkt werden könne. Dafs diese Ansicht jedoch irrig ist, beweisen die im Nachstehenden beschriebenen Versuche, welche zeigen, dafs bei fortgesetzter Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf eine ammoniakalische wässerige Lösung von Pikrinsäure auch noch eine zweite Nitrogruppe der letzteren in NH_2 übergeführt wird. Um die so entstehende Diamidonitrophenylsäure darzustellen, verfährt man zweckmäfsig in folgender Weise.

Gepulverte Pikrinsäure wird mit viel überflüssiger verdünnter wässeriger Ammoniakflüssigkeit übergossen und dann ein rascher Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Flüssigkeit nimmt dabei eine blutrothe Farbe an und eine beträchtliche Erwärmung derselben ist bemerkbar. Es ist zweckmäfsig, während des Einleitens des Schwefelwasserstoffs von Zeit zu Zeit umzuschütteln, wodurch die Auflösung der Pikrinsäure beschleunigt wird. Ich habe mich überzeugt, dafs bei der stattfindenden Reaction ebenfalls zunächst Pikraminsäure entsteht, und dafs diese letztere erst bei weiterer Einwirkung des Schwefelwasserstoffs in Diamidonitrophenylsäure verwandelt wird. Diese Umwandlung ist vollständig, sobald sehr verdünnte Salzsäure in einer eingeengten und vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirten Probe der mit Schwefelwasserstoff behandelten Flüssigkeit keinen Nieder-

schlag mehr erzeugt. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so mufs die Zufuhr von Schwefelwasserstoff unterbrochen werden, da ein zu grofser Ueberschufs desselben die gebildete Diamidonitrophenylsäure beim nachherigen Eindampfen wieder zersetzen würde. Wird nun die gesammte Flüssigkeit etwas concentrirt, darauf vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt und dann mit Essigsäure übersättigt, so erhält man beim Erkalten eine reichliche Ausscheidung bräunlich gefärbter nadelförmiger Krystalle der gesuchten Diamidonitrophenylsäure. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, unter Zusatz von etwas Thierkohle, wird sie sofort vollständig rein erhalten in langen dunkelgelben Nadeln oder schmalen Blättchen. Die kochend gesättigte wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten breiartig. In Alkohol ist die Säure etwas leichter löslich als in Wasser; von Aether wird sie nur sehr schwer aufgenommen. Sie ist fast geschmacklos. Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt sie und zersetzt sich darauf unter schwacher Verpuffung. Zu der folgenden Analyse wurde die Substanz bei 130° getrocknet.

0,521 Grm. gaben 0,820 CO_2 und 0,202 H_2O.

Diese Zahlen stimmen mit der Formel $C_6H_7N_3O_3$ = $C_6H_3(NH_2)_2(NO_2)O$ genügend überein.

	Berechnet		Gefunden
C_6	72	42,60	42,92
H_7	7	4,15	4,30
N_3	42	24,85	—
O_3	48	28,40	—
	169	100,00.	

Die lufttrockene Substanz enthält noch ein Molecul Krystallwasser, welches beim Trocknen über 100° leicht entweicht :

0,585 Grm. zwischen Fliefspapier getrocknet verloren bei 130° 0,060 Wasser.

Berechnet $C_6H_3(NH_2)_2(NO_2)O + H_2O$		Gefunden
H_2O	9,63	10,25.

Die Diamidonitrophenylsäure besitzt, wie die meisten anderen Amidosäuren, die Fähigkeit, sowohl die Rolle einer Base als auch einer Säure spielen zu können. Natürlich ist das basische Verhalten derselben, wie ihre Constitution im Voraus erwarten liefs, viel entschiedener ausgeprägt wie bei der Amidodinitrophenylsäure. Wie neulich Petersen gezeigt hat *), ist zwar diese letztere Amidosäure ebenfalls fähig, mit Säuren in Verbindung treten zu können; allein diese Verbindungen entstehen nur, wenn die einwirkenden Säuren concentrirt sind, und sie werden schon durch Behandlung mit kaltem Wasser wieder in ihre Bestandtheile zerlegt. Die Diamidonitrophenylsäure dagegen ist schon in der verdünntesten Säure auflöslich, und bei den dabei entstehenden Verbindungen sind die Bestandtheile eben so innig vereinigt, wie es gewöhnlich bei den Salzen organischer Basen der Fall ist. Uebrigens mufs bemerkt werden, dafs dieses Verhalten der Diamidonitrophenylsäure gegen Säuren nur in Bezug auf Mineralsäuren richtig ist; mit organischen Säuren, wie Essigsäure z. B., scheint sie sich eben so wenig verbinden zu können wie die Pikraminsäure.

Schwefelsäure - Diamidonitrophenylsäure, $(C_6H_3(NH_2)_2(NO_2)O)_2, SH_2O_4$. — Diese Verbindung krystallisirt in langen gelblichen Nadeln oder Säulen, welche selbst in kochendem Wasser nur schwer löslich sind.

0,573 Grm. bei 140° getrocknet gaben 0,307 schwefelsaures Baryum.

Berechnet $(C_6H_3(NH_2)_2(NO_2)O)_2, SH_2O_4$		Gefunden
SH_2O_4	22,48	22,53.

I. 0,8115 Grm. zwischen Fliefspapier getrocknet verloren bei 140° 0,1415 H_2O.

II. 0,696 Grm. ebenso getrocknet verloren bei derselben Temperatur 0,123 H_2O.

*) Zeitschrift für Chemie N. F. IV, 377.

Berechnet		Gefunden	
$(C_6H_2(NH_2)_2(NO_2)O)_2$, $SH_2O_4 + 5H_2O$		I.	II.
$5H_2O$	17,11	17,44	17,67.

Die Salzsäure-Diamidonitrophenylsäure krystallisirt in zarten vierseitigen, in der Regel grünlich gefärbten Blättchen. Sie ist schon in kaltem Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Auf Zusatz von Aether zur alkoholischen Lösung wird sie krystallinisch wieder abgeschieden. Platinchlorid erzeugt in einer Lösung dieses Salzes, selbst wenn dieselbe sehr concentrirt ist, keinen Niederschlag.

Was die Verbindungen der Diamidonitrophenylsäure mit Basen anbelangt, so unterscheiden sich dieselben von denjenigen der Pikraminsäure durch ihre geringere Beständigkeit, indem sie im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt allmälig unter Bildung eines braunen Körpers oxydirt werden. Diejenigen, welche von Wasser aufgenommen werden, sind darin in der Regel leichter löslich, wie die entsprechenden Verbindungen der Pikraminsäure, und ertheilen demselben ebenfalls eine tief blutrothe Farbe *).

Diamidonitrophenylsaures Baryum, $(C_6H_2(NH_2)_2(NO_2)O)_2$, Ba. — Beim Vermischen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Chlorbaryum scheidet sich dieses Salz als ein aus rubinrothen Nadeln bestehender Niederschlag aus. Wird derselbe von der Mutterlauge getrennt und aus kochendem Wasser, in welchem er ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisirt, so erhält man es in fast schwarzen glänzenden Prismen, die beim Zerreiben ein braunrothes Pulver liefern.

0,5735 Grm. bei 140° getrocknet gaben 0,2745 schwefelsaures Baryum.

Berechnet $(C_6H_2(NH_2)_2(NO_2)O)_2$, Ba		Gefunden
Ba	28,96	28,14.

*) Vielleicht könnte die Diamidonitrophenylsäure als rothgelber Farbstoff Verwendung finden.

Das lufttrockene Salz enthält Krystallwasser, welches bei 140°, jedoch unter theilweiser Zersetzung, ausgetrieben wird.

0,6595 Grm. zwischen Fliefspapier getrocknet verloren bei 140° 0,086 H_2O.

Berechnet $(C_6H_2(NH_2)_2(NO_2)O)_2$, Ba + $2H_2O$		Gefunden
$2H_2O$	13,21	13,01.

Diamidonitrophenylsaures Silber wird als ein rothgelber, sich bald schwärzender Niederschlag erhalten, wenn man eine ammoniakalische Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber versetzt.

Das Zinksalz ist dem Silbersalz sehr ähnlich, jedoch bei weitem beständiger. Versetzt man die wässerige Lösung der Säure mit basisch essigsaurem Blei, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag.

Gemäfs der oben gegebenen Vorschrift geschieht die Darstellung der Diamidonitrophenylsäure durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Lösung der Pikrinsäure in *wässerigem* Ammoniak. Es scheint nämlich, als wenn die reducirende Wirkung des Schwefelwasserstoffs in Gegenwart von Alkohol viel geringer wäre; wenigstens ist es mir nicht gelungen, bei Darstellung der neuen Amidosäure das wässerige Ammoniak durch alkoholisches zu ersetzen. Bei mehreren Versuchen, welche ich zur Erreichung dieses Zweckes angestellt, erstreckte sich die Reduction der Pikrinsäure stets nur auf die Bildung von Amidodinitrophenylsäure, und nur wenn ein sehr grofser Ueberflufs von Schwefelammonium angewandt und längere Zeit erwärmt wurde, wurden Spuren von Diamidonitrophenylsäure gebildet. Hieraus ist ersichtlich, dafs man bei Darstellung der Pikraminsäure nach Girard's Vorschrift (durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Pikrinsäure in *alkoholischem* Ammoniak), eine Beimengung von Diamidonitrophenylsäure kaum zu befürchten hat. Sollte

dieses übrigens dennoch der Fall sein, so kann die letztere Säure von der Pikraminsäure leicht durch Ausziehen mit verdümter Salzsäure entfernt werden.

Versuche, die Diamidonitrophenylsäure vermittelst Schwefelwasserstoff in Triamidophenylsäure überzuführen, sind fehlgeschlagen. In der Kälte scheint selbst sehr viel überschüssiges wässeriges Schwefelammonium die Diamidonitrophenylsäure nur sehr langsam weiter zu verändern; erhitzt man aber die Lösung längere Zeit zum Kochen, so verwandelt sich dieselbe vollständig in eine schwarzblaue, neutrale, amorphe, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche Substanz, welche dem ausgeschiedenen Schwefel beigemengt bleibt. Von starker warmer Schwefelsäure wird übrigens diese Substanz mit blauer Farbe aufgenommen, jedoch schon beim Verdünnen der Lösung mit Wasser in schwarzblauen Flocken wieder abgeschieden.

Ueber einige weitere Zersetzungen der Diamidonitrophenylsäure, so namentlich über die Producte der Einwirkung von salpetriger Säure auf dieselbe, welche interessant zu sein scheinen, hoffe ich später zu berichten.

Durch die Entdeckung der Diamidonitrophenylsäure wird die Reihe der von der Pikrinsäure ableitbaren Amidoverbindungen vervollständigt, wie folgende Tabelle, welche alle bekannten Glieder enthält, zeigt :

Trinitrophenylsäure, $C_6H_3(NO_2)_3O$.

Amidodinitrophenylsäure (Pikraminsäure), $C_6H_3(NO_2)_2(NH_2)O$ (Wöhler, Girard).

Diamidonitrophenylsäure, $C_6H_3(NO_2)(NH_2)_2O$ (Griefs).

Triamidophenylsäure, $C_6H_3(NH_2)_3O$ (Heintzel).

Pikramin, $C_6H_3(NH_2)_3$ (Lautemann).

Ueber Azobenzolschwefelsäure;

von *Demselben*.

Ueber die Existenz und einige der wichtigsten Eigenschaften dieser Säure habe ich schon früher eine vorläufige Mittheilung *) gemacht. Ich habe inzwischen noch einige weitere Versuche mit dieser Säure angestellt, und ich möchte mir nun erlauben, alle meine über dieselbe gemachten Beobachtungen etwas ausführlicher zusammenzustellen. Was zunächst die Darstellung dieser Säure anbelangt, so habe ich nunmehr gefunden, dafs das folgende Verfahren das zweckmäfsigste ist. Rauchende Schwefelsäure wird auf ungefähr 130° erwärmt, und darin Azobenzol — beiläufig $^1/_5$ der angewandten Schwefelsäure — nach und nach aufgelöst. Giefst man nun die erhaltene Lösung in ein doppelt so grofses Volumen kaltes Wasser, so erstarrt Alles zu einem Brei gelber glänzender Krystalle. Nach vollständigem Erkalten wird dieser Brei auf ein leinenes Filter gebracht, nach dem Ablaufen der Mutterlauge noch ein- oder zweimal mit etwas kaltem Wasser gewaschen und dann zwischen porösen Steinen getrocknet. Die so erhaltene Azobenzolschwefelsäure wird darauf in warmem Wasser gelöst, die Lösung, nachdem sie vollständig erkaltet ist, filtrirt (wodurch Spuren einer sich gleichzeitig bildenden, schwer löslichen Säure **) entfernt werden), und hernach bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Die nach dem Erkalten von der Mutterlauge getrennten und zwischen Fliefspapier getrockneten Krystalle sind dann als vollständig rein anzusehen.

---

*) Diese Annalen CXXXI, 89.

**) Qualitativen Versuchen gemäfs identisch mit der später zu beschreibenden Benzidinschwefelsäure.

0,5142 Grm. bei 115° getrocknet gaben 1,036 Kohlensäure und 0,1948 Wasser.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_{12}H_{10}N_2SO_3$.

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	144	54,96	54,95
H_{10}	10	3,82	4,21
N_2	28	10,69	—
S	32	12,21	—
O_3	48	18,32	—
	262	100,00.	

Die lufttrockeue Säure enthält Krystallwasser, welches zum Theil schon über Schwefelsäure, vollständig aber erst beim Trocknen über 100° entweicht.

0,905 Grm. über Fliefspapier getrocknet verloren über Schwefelsäure 0,100 Wasser. Beim Erhitzen auf 138° fand ein weiterer Verlust von 0,054 Grm. statt : im Ganzen also 0,154 Grm. = 17,02 pC. Die Formel $C_{12}H_{10}N_2SO_3 + 3\,H_2O$ verlangt 17,1 pC. Krystallwasser.

Die Azobenzolschwefelsäure krystallisirt in tief-orangerothen grofsen Blättern, ist sehr leicht löslich in heifsem und ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Von Alkohol und Aether wird sie weniger leicht aufgenommen. Besonders schwer löslich ist dieselbe in kalten verdünnten Mineralsäuren. Versetzt man z. B. ihre selbst ziemlich verdünnte wässerige Lösung mit gewöhnlicher Salzsäure oder Schwefelsäure, so wird sie fast vollständig in hellgelben glänzenden Blättchen wieder abgeschieden. Beim mäfsigen Erhitzen auf dem Platinblech zersetzt sich dieselbe unter Bildung einer braunen amorphen Substanz. Die Azobenzolschwefelsäure ist eine sehr starke Säure, und ist fähig, selbst Salzsäure und Salpetersäure aus ihren Verbindungen auszutreiben. Sie ist einbasisch. Ihre Salze sind meistens schwer löslich und in der Regel gut krystallisirt.

Azobenzolschwefelsaures Kalium, $C_{12}H_9N_2SO_3$, Ka. — Wird erhalten, wenn man eine heifse wässerige Lösung der

Säure mit Kalilauge oder der Lösung eines Kaliumsalzes — schwefelsaures Kalium ausgenommen — versetzt. Die beim Erkalten sich ausscheidende Verbindung wird von der Mutterlauge getrennt und dann aus heifsem Wasser umkrystallisirt, wodurch man sie vollständig rein erhält, in grofsen gelbrothen Blättern, ähnlich der freien Säure. Dieselben sind ziemlich leicht löslich in heifsem, schwer löslich in kaltem Wasser, und nur sehr wenig löslich in Alkohol und Aether.

0,456 Grm. bei 165° getrocknet gaben 0,133 schwefelsaures Kalium.

Berechnet	$C_{12}H_9KaN_2SO_3$	Gefunden
Ka	13,07	13,00.

Das lufttrockene Salz enthält Krystallwasser.

0,7565 Grm. zwischen Fliefspapier getrocknet verloren bei 165° 0,075 H_2O.

Berechnet	$C_{12}H_9KaN_2SO_3 + 2(H_2O)$	Gefunden
$2(H_2O)$	10,18	10,71.

Baryumsalz, $2(C_{12}H_9N_2SO_3), \overset{\prime\prime}{Ba}$. — Krystallisirt in kleinen hellgelben, selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslichen Nadeln.

0,288 Grm. bei 135° getrocknet gaben 0,102 schwefelsaures Baryum.

Berechnet	$(C_{12}H_9N_2SO_3)_2Ba$	Gefunden
Ba	20,80	21,17.

Silbersalz, $C_{12}H_9N_2SO_3, Ag$. — Wurde sowohl durch doppelte Umsetzung als auch durch Einwirkung der freien Säure auf Silbernitrat dargestellt. Es ist schwer löslich in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in gelben Blättchen oder Tafeln. In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich. Auch aus Alkohol kann es umkrystallisirt werden. Es enthält kein Krystallwasser.

I. 0,5597 Grm. (durch Einwirkung des Ammoniumsalzes auf salpetersaures Silber erhalten) gaben 0,1635 Silber.

II. 0,506 Grm. (durch Einwirkung der freien Säure auf salpetersaures Silber erhalten) gaben 0,149 Ag.

Berechnet	$C_{12}H_9N_2SO_3, Ag$	Gefunden I.	Gefunden II.
Ag	29,27	29,19	29,44.

Das *Ammoniumsalz* krystallisirt in Blättchen oder rhombischen Tafeln von derselben Farbe wie das Kaliumsalz, dem es sich auch in seinen Löslichkeitsverhältnissen sehr ähnlich verhält.

Die Verbindungen der Azobenzolschwefelsäure mit Blei, Kupfer und Zink krystallisiren sämmtlich in sehr schwer löslichen hellgelben Blättchen.

Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Azobenzolschwefelsäure.

Wird ein Gemenge von 1 Theil azobenzolschwefelsaurem Kalium und beiläufig 2 Theilen Kalihydrat einige Minuten lang in gelindem Schmelzen erhalten, die Schmelze darauf in Wasser gelöst und mit Salzsäure übersättigt, so entsteht ein reichlicher braungelber krystallinischer Niederschlag. Dieser wird von der Mutterlauge durch Filtration getrennt und, nachdem er vollständig getrocknet ist, mit Aether behandelt, wovon er, bis auf eine geringe Menge eines braunen Körpers von säureartiger Natur, mit tiefgelber Farbe gelöst wird. Läfst man nun die filtrirte ätherische Lösung verdampfen, so hinterbleibt eine gelbrothe krystallinische Verbindung, die sich durch mehrmals wiederholtes Auflösen in absolutem Aether und durch schliefsliches Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Weingeist vollständig rein erhalten läfst. Die bei 110° getrocknete Verbindung wurde der Verbrennung unterworfen, wobei folgende Zahlen erhalten wurden :

0,4135 Grm. gaben 1,097 Kohlensäure und 0,1865 Wasser.

Diese Zahlen passen zu der Formel $C_{12}H_{10}N_2O$.

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	144	72,73	72,37
H_{10}	10	5,05	5,01
N_2	28	14,14	—
O	16	8,08	—
	198	100,00.	

Die Bildung dieser Verbindung erfolgt nach folgender Gleichung :

$$C_{12}H_{10}N_2SO_3 + KaHO = C_{12}H_{10}N_2O + HKaSO_3.$$

In Rücksicht auf diese Umsetzungsgleichung und besonders auch wegen der chemischen Eigenschaften der entstandenen Verbindung, welch' letztere in mehrfacher Beziehung an die des Phenols erinnern, könnte man dieselbe als Azobenzolalkohol bezeichnen. Uebrigens ist diese Verbindung nicht neu. Ich habe mich nämlich durch vergleichende Versuche auf's Vollständigste überzeugt, dafs dieselbe identisch ist mit dem von mir schon vor längerer Zeit beschriebenen*) Phenol-Diazobenzol, welches aus Diazobenzol bei Einwirkung von kohlensaurem Baryum nach folgender Gleichung entsteht :

$$\underbrace{2(C_6H_4N_2)}_{\text{Diazobenzol}} + H_2O = \underbrace{C_{12}H_{10}N_2O + N_2}_{\text{Phenoldiazobenzol.}}$$

In allen Eigenschaften, so namentlich auch was ihre Schmelzpunkte anbelangt, stimmen diese beiden nach verschiedenen Methoden erhaltenen Verbindungen aufs Genaueste überein.

Erwärmt man das Phenol-Diazobenzol (Azobenzolalkohol) mit alkoholischem Schwefelammonium, so wird es in eine neue Base übergeführt. Man erhält dieselbe, indem man den nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbleibenden Rückstand mit Salzsäure auszieht, die entstandene Lösung bis zur Krystallbildung eindampft und dann mit Ammoniakflüssigkeit versetzt. Die so abgeschiedene Base wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, in welchem sie ziemlich löslich ist, gereinigt. Man erhält sie so in fast weifsen schmalen Blättchen, die sich, in feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt, rasch blau färben. Analysirt habe ich

*) Diese Annalen CXXXVII, 85.

diese Base nicht; es ist jedoch kaum zu bezweifeln, dafs dieselbe nach der Formel $C_{12}H_{12}N_2O$ zusammengesetzt ist, und dafs ihre Bildung demnach in derselben Weise stattfindet, wie die des Benzidins aus Azobenzol :

$$\underbrace{C_{12}H_{10}N_2O}_{\text{Azobenzolalkohol}} + H_2S = \underbrace{C_{12}H_{12}N_2O}_{\text{Neue Base}} + S$$

$$\underbrace{C_{12}H_{10}N_2}_{\text{Azobenzol}} + H_2S = \underbrace{C_{12}H_{12}N_2}_{\text{Benzidin.}} + S$$

In Uebereinstimmung mit dem Vorhergehenden könnte man diese neue Base als Oxybenzidin bezeichnen.

Benzidinschwefelsäure (*Hydrazobenzolschwefelsäure*), $C_{12}H_{12}N_2SO_3$.

Die Darstellung dieser Säure geschieht, indem man die ammoniakalische Lösung der Azobenzolschwefelsäure mit Schwefelwasserstoff übersättigt, das überschüssige Schwefelammonium dann durch Eindampfen entfernt, von ausgeschiedenem Schwefel abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure versetzt. Man erhält sie so als einen gelblichweifsen krystallinischen Niederschlag, welcher selbst in kochendem Wasser nur sehr wenig löslich ist, jedoch daraus umkrystallisirt werden kann. Beim Erkalten der filtrirten heifsen wässerigen Lösung scheidet sich die Säure in fahlgelben Nadeln oder schmalen Blättchen aus. In heifsem Alkohol ist dieselbe etwas leichter löslich, und die daraus sich ausscheidenden Blättchen sind gröfser und dunkler gelb gefärbt.

Benzidinschwefelsaures Baryum, $(C_{12}H_{11}N_2SO_3)_2$, $\overset{\prime\prime}{Ba}$. — Am Zweckmäfsigsten ist es, zur Darstellung dieses Salzes die ursprüngliche, von überschüssigem Schwefelammonium und Schwefel befreite ammoniakalische Lösung der Benzidinschwefelsäure zu verwenden. Versetzt man diese mit Chlorbaryum, so fällt das Salz sofort als ein gelblich, weifser Niederschlag aus. Durch Umkrystallisiren aus viel kochendem

Wasser gereinigt erhält man es in zarten hellgelben glänzenden Blättchen, nicht unähnlich der freien Säure.

0,489 Grm. bei 120° getrocknet gaben 0,172 Grm. schwefelsaures Baryum.

Berechnet $(C_{12}H_{11}N_2SO_3)_2$, $\overset{''}{Ba}$		Gefunden
Ba	20,67	20,68.

Ich habe es nicht für nöthig gefunden, weitere analytische Belege für die der Benzidinschwefelsäure beigelegte Formel beizubringen, besonders auch deshalb nicht, weil sowohl die Bildungsweise dieser Säure, als auch die gleich zu erwähnende Umsetzung derselben keinen Zweifel an der Richtigkeit dieser Formel aufkommen lassen. Wie sich schon aus ihrer Darstellung ergiebt, wird die Benzidinschwefelsäure in ammoniakalischer Lösung selbst bei längerem Kochen nicht zersetzt. Versucht man aber die freie Säure wieder in Ammoniak zu lösen, so erleidet der gröfste Theil derselben eine Umsetzung nach folgender Gleichung :

$$\underbrace{C_{12}H_{12}N_2SO_3}_{\text{Benzidinschwefelsäure}} + H_2O = \underbrace{C_{12}H_{12}N_2}_{\text{Benzidin}} + \underbrace{SH_2O_4}_{\text{Schwefelsäure.}}$$

Nur eine verhältnifsmäfsig geringe Menge Benzidinschwefelsäure wird bei dieser Behandlung unverändert von dem Ammoniak aufgenommen.

Entfernt man das unlöslich gebliebene Benzidin durch Filtration, so kann man nun das Filtrat abermals längere Zeit kochen, ohne eine weitere Zersetzung der darin enthaltenen Benzidinschwefelsäure befürchten zu müssen.

Aehnlich verhält sich die Benzidinschwefelsäure gegen die Lösungen anderer Alkalien.

Ozon und Antozon;

von *Carl Engler* und *Otto Nasse.*

Es wäre für die Kenntnifs allotroper Zustände der Elemente von einiger Bedeutung, wenn es aufser dem Ozon noch andere Modificationen des Sauerstoffs gäbe, deren Existenz nach dem jetzigen Stand der Affinitätslehre wohl angenommen werden kann. Bei dem Sauerstoff, wie überhaupt bei allen diaffinen Elementen, müssen sich offenbar eben so, wie im gewöhnlichen Sauerstoff zwei und im Ozon drei Atome zu einem Molecul vereinigt sind, vier, fünf und beliebig mehr Atome zu einem Molecul zusammenlagern können. Es erschien uns daher von Interesse, das Gas, welches von Schönbein, Meissner und Anderen als Antozon beschrieben ist, und in den meisten neueren Lehrbüchern *) neben dem Ozon seinen Platz findet, einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen. Wir sahen dabei ganz ab von der Hypothese, welche Schönbein und nach ihm Meissner **) über die Natur der verschiedenen Sauerstoffmodificationen aufgestellt haben; denn seit durch die schönen Untersuchungen Soret's ***) über die Dichtigkeit des Ozons dargethan ist, dafs das Ozon auf $^2/_3$ verdichteter Sauerstoff ist, liegt kein Grund mehr vor, die Verschiedenheiten in den Eigenschaften der Sauerstoffmodificationen auf electrische Polarisation zurückzuführen, ja die Annahme Schönbein's †) über die Natur des gewöhnlichen Sauerstoffs, wonach derselbe aus Ozon und Antozon bestehe, und die

---

*) Vgl. die Lehrbücher der Chemie von Graham-Otto, von Gorup-Besanez u. A.

**) Untersuchungen über den Sauerstoff; Hannover 1863.

***) Diese Annalen CXXXVIII, 45 und Suppl.-Bd. V, 148.

†) Zuerst wohl ausgesprochen Journ. f. pract. Chemie LXXV (1858).

ganz ähnliche Meissner's *), nach welcher sich das Molecul gewöhnlichen Sauerstoffs in Ozon und Antozon spalten soll, widersprechen geradezu allen Thatsachen, die sich beim Studium dieser Körper ergeben haben. Immerhin war aber noch die Frage zu entscheiden, ob nicht Schönbein, Meissner u. A. vielleicht eine dritte Modification des Sauerstoffs in Händen hatten, eine Modification, deren Molecule aus mehr als 3 Atomen zusammengesetzt wären. In welchem Sinne die Frage zu beantworten ist, wird aus den hier mitgetheilten Resultaten unserer Untersuchung hervorgehen.

Das Antozon soll hauptsächlich nach zwei Methoden gewonnen werden: 1) nach Houzeau **) und Schönbein ***) durch Eintragen von Baryumhyperoxyd in concentrirte Schwefelsäure, 2) nach Meissner gleichzeitig mit Ozon beim Electrisiren des Sauerstoffs in einer v. Babo'schen Röhre. Wir wollen hier beginnen mit der Mittheilung der Versuche, die sich auf *das durch Electrisiren des Sauerstoffs entstandene Antozon* beziehen, weil wir mit diesem Gase seiner gröfseren Reinheit wegen auch am Meisten uns beschäftigt haben.

Meissner stellte zu seinen Untersuchungen das Antozon dar durch Hindurchleiten von vollständig trockenem Sauerstoffgas durch eine mit einem Ruhmkorff'schen Inductionsapparat in Verbindung stehende v. Babo'sche Röhre. Da nun hierbei ein Gemisch äquivalenter Mengen von Ozon und Antozon entstehen soll †), so wurde der electrisirte Sauerstoff weiter durch eine concentrirte Jodkaliumlösung geleitet, die nach Meissner nur das Ozon, nicht aber das Antozon

---

*) a. a. O. S. 177.

**) Compt. rend. XL, 947.

***) Verhandl. d. naturforsch. Ges. zu Basel III, 151.

†) Meissner, a. a. O. S. 64.

zurückhält. Die Gegenwart des letzteren zeigt sich nun nach Meissner dadurch, dafs das durch Jodkalium desozonisirte Gas bei Berührung mit Wasser Nebel bildet.

Wir schlugen zunächst vollkommen das gleiche Verfahren ein, daher über dasselbe nur wenig mehr zu bemerken ist. Die Ozonisationsröhre, deren wir uns bedienten, war 85 Cm. lang und enthielt im Ganzen 28 in Glasröhren eingeschlossene Drähte. Das den Trockenapparaten abgewandte Ende derselben war dreimal rechtwinkelig gebogen, so dafs es, in eine mit Quecksilber gefüllte Schale eingetaucht, mit der Spitze über das Quecksilber hervorragte. Ueber die Spitze wurde zum Weiterleiten des Gases ein glockenartig erweitertes Glasrohr in das Quecksilber gestülpt. Alle Verbindungen an unseren Apparaten jenseits der Ozonisationsröhre wurden in dieser Weise mittelst Quecksilber bewerkstelligt, da alle anderen gewöhnlichen Verbindungen, wie Caoutchouc, Kork, Siegellack u. s. w. natürlich unbrauchbar sind. Es ist sehr wesentlich, dafs die Stärke des Inductionsapparates zu der Zahl und Länge der Drähte, d. i. der Oberfläche der Electroden, in der v. Babo'schen Röhre im richtigen Verhältnifs steht; bei einem Mifsverhältnifs der Art, dafs der Inductionsapparat zu schwach ist, ist auch die Ausbeute an Ozon eine äufserst geringe. Man prüft den Apparat am Besten in der Dunkelheit : das ganze die Electroden umhüllende Bündel von Glasröhren mufs lebhaft leuchten. In diesem Falle kann man auf einen zu allen folgenden Versuchen genügenden Ozongehalt des vollkommen getrockneten und langsam durchtretenden Sauerstoffstromes rechnen. Dann bildet auch der Gasstrom nach dem Passiren einer concentrirten Jodkaliumlösung mit Wasser in Berührung gebracht Nebel, und wird das Wasser wasserstoffsuperoxydhaltig.

Die von Meissner zuerst beobachtete Nebelbildung ist

bereits von v. Babo*) bestätigt worden; es fragt sich nur:? *wo ist der Nebel bildende Stoff entstanden?* insbesondere: ist Meissner's Behauptung richtig, derselbe bilde sich gleichzeitig mit dem Ozon in der Ozonisationsröhre? Obgleich nun schon v. Babo nachzuweisen suchte, dafs das Antozon noch nicht im Ozonrohr gebildet sein könne, hielten wir doch eine Bestätigung dieses auf einen einzelnen Versuch gegründeten Nachweises den zahlreichen Versuchen Meissner's gegenüber für nothwendig, um so mehr, da das Experiment v. Babo's Einwürfe zuläfst, und stellten deshalb folgende Experimente an.

Wir hatten beobachtet, dafs, wenn wir zwischen die Jodkaliumlösung und das Wasser, über welchem die Nebel zum Vorschein kamen, ein circa 30 Cm. langes und 1 Cm. weites, mit Stücken von frischem Zinknatrium gefülltes U-förmiges Rohr einschalteten, die Bildung der Nebel nicht beeinträchtigt wurde. Leiteten wir aber durch dasselbe Rohr direct den ozonisirten Sauerstoffstrom, so verschwand der Ozongeruch vollkommen, das Ozon wurde durch das Zinknatrium zerstört. Wir hatten somit in dem Zinknatrium einen Körper, welcher wohl das Ozon, nicht aber das Antozon zerstörte. Wenn nun das sogenannte Antozon schon in der v. Babo'schen Röhre entstanden war, so mufsten offenbar die Nebel auftreten, wenn der electrisirte Sauerstoff zunächst das Zinknatriumrohr passirte und dann mit Wasser in Berührung kam, da nach Meissner die Natur des Antozons hervortreten sollte, sobald das Ozon entfernt würde. Führten wir aber den Versuch in dieser Weise aus, so kamen uns niemals Nebel zu Gesicht. Dieser Beweis gegen eine gleichzeitige Bildung von Ozon und Antozon im Ozonisationsrohr wird aber noch durch einen anderen Versuch gestützt.

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. II, 290 ff.

Wenn wir den aus der Jodkaliumlösung austretenden antozonhaltigen Sauerstoffstrom durch eine 1,3 M. lange, mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllte Röhre leiteten, so verschwand aus ihm das Antozon; das Vermögen, Nebel zu bilden, war vernichtet. Durch dieselbe Röhre ging aber das Ozon ohne die geringste Zersetzung hindurch. So besafsen wir denn in diesem langen Chlorcalciumrohr ein Mittel, einem electrisirten Sauerstoffstrom das Antozon zu entziehen, ohne zugleich das Ozon zu zerstören. War nun die Meissner'sche Behauptung von der gleichzeitigen Bildung des Ozons und Antozons richtig, so mufste die Nebelbildung ausbleiben, wenn der electrisirte Sauerstoffstrom zuerst durch das Chlorcalciumrohr, dann durch Jodkalium und schliefslich durch oder über Wasser geleitet wurde. Die Nebel erschienen indefs dennoch, und zwar in gleicher Stärke wie vor dem Einschalten des Chlorcalciumrohres. Da man gegen diesen Versuch hätte einwenden können, die Bedingungen, unter welchen das sogenannte Antozon in das Chlorcalcium eintrete, seien in beiden Fällen ungleich gewesen, indem der erst durch das Jodkalium geleitete Gasstrom feucht, der direct aus der v. Babo'schen Röhre kommende aber trocken sei, so brachten wir zwischen der letzteren und dem Chlorcalciumrohr noch eine concentrirte Chlorkaliumlösung an, erhielten aber ganz dasselbe Resultat.

Nach diesen Versuchen ist also als erwiesen anzusehen, dafs das sogenannte Antozon nicht mit dem Ozon bei dem Electrisiren des Gases, sondern immer nur dann gebildet wird, wenn das Ozon eine Zersetzung erleidet.

Es ist nun aber oben schon einer Beobachtung erwähnt, aus der hervorgeht, dafs dieser Satz nicht ohne Weiteres umgekehrt werden darf, dafs also keineswegs stets, wenn Ozon zerstört wird, auch Antozon entsteht : nach der Desozonisation durch Zinknatrium war Antozon nicht aufgetreten.

Schon an und für sich ist die Beobachtung über die Zerstörung von Ozon durch Zinknatrium von Interesse; sie widerspricht der Behauptung der meisten Chemiker, dafs trockenes Ozon auf vollständig trockene Körper nicht einwirke. Es ist diefs für die meisten sonst leicht oxydirbaren Stoffe ganz richtig; Ozon greift, wie wir gefunden haben, vollständig trockenes Jodkalium, Cyankalium, Schwefelkalium, salpetrigsaures Kali, arsenige Säure u. s. w. nicht an, oxydirt aber energisch diese Substanzen, wenn sie mit Wasser blofs befeuchtet oder in Wasser gelöst sind, und zwar stets unter Bildung des sogenannten Antozons. Auch durch die meisten trockenen Metalle, wenn man absieht von den schwer oxydirbaren, wie Platin und Gold in feiner Vertheilung (Schönbein*)), wird trockenes Ozon nicht angegriffen, ging u. a. durch ein 65 Cm. langes, mit Stücken von Magnesiumband gefülltes Rohr vollkommen unzersetzt hindurch, während es ebenfalls sofort zerstört wurde, auch hier wieder unter Bildung von Antozon, wenn das Magnesium mit Wasser befeuchtet war. Aufser dem Zinknatrium macht nun eine Ausnahme von dieser Regel noch Natriumamalgam und, wie schon v. Babo fand, Jod. Der bei der Einwirkung von Ozon auf trockenes Jod entstehende Stoff, der mit Wasserdampf Nebel bildet, besteht nicht aus Antozon, sondern aus Jodsäure, wovon man sich überzeugen kann dadurch, dafs man das Gas, welches aus dem mit Jod angefüllten Gefäfs heraustritt, bevor es mit Wasser in Berührung kommt, über eine kurze Schicht von Stücken geschmolzenen Kalihydrats leitet. Dann bildet das Gas nämlich keine Nebel mehr. Der Versuch ist nur dann als genügend zu betrachten, wenn die Schicht von Kalihydrat so kurz ist, dafs das auf gewöhnliche Weise durch Desozonisation vermittelst Jodkalium gewonnene Antozon

*) Verhandl. d. naturforsch. Ges. zu Basel IV, 286.

dieselbe ohne Schaden passiren kann. Läfst man dagegen Ozon auf mit concentrirter Chlorkaliumlösung befeuchtetes Jod einwirken, so entsteht, obgleich nun nicht mehr alles Ozon zerstört wird, neben Jodsäure auch Antozon; es kommt nach der Entfernung der Jodsäure durch Kalihydrat noch zu deutlicher Nebelbildung bei der Berührung des Gases mit Wasser. Bemerkenswerth ist noch, dafs auf feuchtes Zinknatrium das Ozon gar nicht einwirkt, vollkommen unzersetzt eine auch sehr lange Schicht (in unseren Versuchen von 65 Cm. Länge) befeuchteten Zinknatriums passirt. Ja es hört die Zerstörung des Ozons schon dann auf, wenn der Gasstrom selbst eine geringe Menge von Feuchtigkeit mit sich führt, wie er sie z. B. erhält nach dem Durchgehen durch eine concentrirte Chlorkaliumlösung.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dafs das s. g. Antozon immer nur dann entsteht, wenn Ozon bei Gegenwart von Wasser zerstört wird. Auch v. Babo hatte schon diesen Schlufs gezogen, allerdings ohne sich auf so schlagende Versuche stützen zu können.

Ob die Nebel sogleich über der Lösung des betreffenden oxydabelen Stoffes, oder wenn derselbe nicht löslich ist, über der ihn bedeckenden Wasserschicht, oder aber erst wenn das austretende Gas mit Wasser in Berührung kommt, auftreten, hängt, wie Meissner ausführlich auseinandergesetzt hat, von der Concentration der Lösungen ab. Ueber einer concentrirten Lösung, die eine nur sehr geringe Tension besitzt, findet das Gas nicht die zur Bildung von Nebeln nöthige Menge von Wasserdampf, und bildet daher erst Nebel, wenn es durch oder über Wasser geleitet wird. Wünscht man bei der Einwirkung von Ozon auf unlösliche Körper die Nebel nicht direct über der jene bedeckenden Flüssigkeitsschicht entstehen zu sehen, so hat man einfach statt

reinen Wassers eine beliebige concentrirte, gegen Ozon sich neutral verhaltende Salzlösung anzuwenden.

Alle bis jetzt angeführten Versuche hatten ergeben, dafs sich das s. g. Antozon bei der Einwirkung von Ozon auf leicht oxydirbare Stoffe bildet, also bei einer theilweisen Oxydation der letzteren. Wir haben jedoch auch einzelne Fälle anzuführen von Bildung des Antozons, in welchen das Ozon zerstört wird, nicht indem es oxydirt, sondern indem es sauerstoffreiche Körper reducirt. So gelang es uns wiederholt Nebel zu beobachten, wenn wir Baryumsuperoxyd aufgeschwemmt in einer concentrirten Chlorkaliumlösung in einer U-förmigen, 60 Cm. langen Röhre auf Glassplittern vertheilten, und einen langsamen Strom electrisirten Sauerstoffs, der dabei sein Ozon vollständig verlor, hindurchleiteten. Eben so entstand das s. g. Antozon, wenn durch eine concentrirte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd (dargestellt aus Baryumsuperoxyd mittelst Kohlensäure), in der aufserdem Chlorkalium bis zur Sättigung gelöst war, ein ozonisirter Sauerstoffstrom strich. In diesem Falle wurde jedoch nicht alles Ozon zerstört, ein Beweis, dafs das Ozon nicht sehr energisch auf Wasserstoffsuperoxyd wirkt.

Vor der definitiven Beantwortung der Frage, was das s. g. Antozon sei, ist es wohl am Platze, ganz kurz die Eigenschaften zu recapituliren, welche diesem Gase beigelegt worden sind. Das Antozon besitzt nach früheren Angaben einen dem Ozon ähnlichen Geruch, bringt eingeathmet die Empfindung von Ekel und Würgen hervor. Jodkaliumstärke wird durch dasselbe nicht gebläut, Tinctura Guajaci, gelbes Blutlaugensalz u. s. w. nicht verändert. Besonders hervorzuheben ist aber im Gegensatz zu der Unfähigkeit des Antozons, leicht oxydabele Stoffe, wie salpetrigsaures Kali, Pyrogallussäure u. dgl. zu oxydiren, die ihm zugeschriebene

Eigenschaft, Wasser in Wasserstoffsuperoxyd zu verwandeln, und zwar unter Bildung der nach Meissner so characteristischen Nebel. Demnach hätte man es hier mit einer Sauerstoffmodification zu thun, die sogar stärkere oxydirende Wirkung besitzt als das Ozon, das nach fast allen Angaben *) das Wasser zu oxydiren nicht im Stande ist. Wir haben selbst Ozon lange Zeit durch einen mit Wasser gefüllten Liebig'schen Kugelapparat geleitet, Ozon in zugeschmolzenen grofsen Glasretorten mit Wasser Wochen lang stehen gelassen, ohne dafs es uns jemals gelang, auch nur eine Spur von Wasserstoffsuperoxyd in dem betreffenden Wasser nachzuweisen. Dieser Widerspruch in den Eigenschaften des als Antozon bezeichneten Gases — die Beobachtung selbst ist eine vollkommen richtige, wie wir uns durch eine Reihe von Versuchen überzeugten — zwingt offenbar zu einer anderen Annahme bezüglich der Natur dieses Körpers. Erwägt man nun aufserdem den Umstand, dafs das angebliche Antozon immer nur dann entsteht, wenn Ozon bei Gegenwart von Wasser zerstört wird, so liegt der Gedanke nahe, dafs das Antozon selbst bereits Wasserstoffsuperoxyd sei, wie schon v. Babo und ebenso Weltzien**) ausgesprochen haben. Dafs diese Vermuthung eine richtige ist, soll nun gezeigt werden.

Wenn wir den electrisirten Sauerstoff durch eine concentrirte Jodkaliumlösung desozonisirten und dann zunächst durch ein 1,5 M. langes spiralig gewundenes Glasrohr leiteten, so traten bei der Berührung mit Wasser die Nebel gerade so auf, wie unter den gewöhnlichen Versuchsbedin-

---

*) v. Babo, a. a. O. S. 293; Schönbein, Verhandl. d. naturf. Gesellsch. zu Basel II, S. 257; Huizinga, Virchow's Arch. f. pathol. Anat., S. 364.

**) Diese Annalen CXXXVIII, 163.

gungen. Erhitzten wir aber dann die in ein Chlorzinkbad eingesenkte Glasspirale allmälig stärker und stärker, so ging die nebelbildende Eigenschaft des Gases mehr und mehr verloren, bis sie schliefslich bei 170° C. vollkommen verschwand, um mit sinkender Temperatur allmälig bis zu der früheren Stärke wiederzukehren. Es erscheint nun allerdings auffallend, dafs das vollkommene Verschwinden der nebelbildenden Eigenschaft, vorausgesetzt dieselbe sei durch Wasserstoffsuperoxyd bedingt, erst bei so hoher Temperatur eintritt, allein man hält das Wasserstoffsuperoxyd gewöhnlich für viel zersetzlicher als es eigentlich ist. Man kann, wie unseres Wissens Assmuth *) zuerst gezeigt hat, in Wasser gelöstes Wasserstoffsuperoxyd längere Zeit, ohne dafs Zersetzung eintritt, kochen, ja nach Schönbein **) sogar mit den Wasserdämpfen überdestilliren, Thatsachen, die den gewöhnlichen Angaben, nach denen sich Wasserstoffsuperoxyd sehr wenig über die Zimmertemperatur erwärmt zersetzt, vollkommen widersprechen. Dieser Versuch allein würde indefs gewifs noch nicht erlauben, das Antozon für Wasserstoffsuperoxyd zu erklären. Der Sache schon viel näher führt folgende Erscheinung.

Leiteten wir den auf gewöhnliche Weise durch Jodkalium desozonisirten Sauerstoffstrom zunächst durch ein kurzes, mit Stücken geschmolzenen Kalihydrats gefülltes Röhrchen, und dann durch vier mit einander in Verbindung stehende, je 60 Cm. lange U-förmige, mit Glassplittern gefüllte Glasröhren, so wurde wiederum die Eigenschaft des Gases, Nebel zu bilden, nicht merklich geschwächt, ging aber vollständig verloren, sobald die Röhren von einer Kältemischung umgeben

---

*) Ueber die Einwirkung des Wasserstoffhyperoxyds auf die physiologische Verbrennung; Inauguraldissert., Dorpat 1864.

**) Verhandl. d. naturf. Gesellsch. zu Basel IV, S. 419.

auf — 20° C. abgekühlt wurden. Von einem Abklingen des s. g. Antozons, wie **Meissner** das Verschwinden der nebelbildenden Eigenschaft nennt, kann hier nicht die Rede sein, da zu so raschem Abklingen nach **Meissner** Wasser nothwendig ist. Das aus der Jodkaliumlösung mitgerissene Wasser ist aber, wie das Feuchtwerden der ersten Kalihydratstückchen lehrt, zum gröfsten Theil im Kalihydrat zurückgeblieben. Da nun eine Verdichtung eines nur aus Sauerstoff bestehenden Gases bei — 20° nicht wohl angenommen werden kann, so hat die Auffassung des s. g. Antozons als Wasserstoffsuperoxyd wieder an Grund gewonnen.

Schliefslich haben wir aber auch noch den directen Beweis dafür geliefert, dafs das vermeintliche Antozon nichts Anderes ist als Wasserstoffsuperoxyd. Wir liefsen den durch Jodkalium desozonisirten Luftstrom 24 Stunden lang durch zwei auf — 20° C. abgekühlte U-förmige, aber nicht mit Glassplittern angefüllte dünne Glasröhren hindurchtreten, verdrängten dann den letzten Rest des allenfalls noch Antozon enthaltenden Gases durch gewöhnlichen trockenen Sauerstoff, damit man uns bei dem darauf folgenden Ausspülen der Röhren mit Wasser nicht den Einwurf machen konnte, es sei durch Einwirkung des in den Röhren enthaltenen Antozons auf das hinzugebrachte Wasser Wasserstoffsuperoxyd entstanden. Beim Abnehmen der Röhren zeigte sich in der ersten derselben ein Condensationsproduct. Dasselbe, zum gröfsten Theile aus Wasser bestehend, das bei der so langen Dauer des Versuches in dem wiederum hinter der Jodkaliumlösung eingeschalteten Kalihydratröhrchen nicht ganz zurückgehalten war, lieferte, nachdem es mit Wasser herausgespült war, deutliche Wasserstoffsuperoxydreaction. Die gleiche Reaction, wenn auch viel schwächer, zeigte auch der Inhalt der zweiten Röhre. Zur Nachweisung des Wasserstoffsuperoxyds diente die **Schönbein**'sche Reaction mit Jodkalium-

stärke und ganz verdünnter Lösung von Eisenvitriol. Um die Jodsäure, für deren Zurückhaltung das Kalihydrat in dem eben besprochenen Versuch diente, gänzlich zu vermeiden, hatten wir denselben Versuch vorher in der Weise angestellt, dafs wir zur Desozonisation Dreifach-Schwefelkalium anwendeten; wir erhielten aber mit dem Inhalt der vorgelegten, ebenfalls auf -20^0 C. abgekühlten Röhren keine Spur von Wasserstoffsuperoxydreaction. Es ist diefs jedenfalls durch einen Nebenumstand bedingt, vielleicht durch Bildung einer Spur von schwefliger Säure bei Einwirkung des Ozons auf das Schwefelkalium, die das Wasserstoffsuperoxyd wieder zerstört. Wie dem auch sei, so geht hieraus hervor, dafs man bei Anstellung derartiger Versuche mit der Auswahl der zur Desozonisation zu verwendenden Substanzen vorsichtig sein mufs.

Zweifellos ist es nach alledem jedenfalls, dafs das von Meissner aus dem electrisirten Sauerstoff erhaltene und Atmizon oder Antozon genannte Gas nicht eine besondere Sauerstoffmodification, sondern nur Wasserstoffsuperoxyd ist.

Die Bildung und das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds bei den besprochenen Versuchen lassen sich in folgender Weise erklären. Wenn die Ozonmolecule bei Gegenwart von Wasser gespalten werden, so können von den freiwerdenden Sauerstoffatomen einige an das Wasser treten und Wasserstoffsuperoxyd bilden. Da nun aber mit dem Ozon ein grofser Ueberschufs von gewöhnlichem neutralem Sauerstoff durch die betreffende Lösung hindurchgeht, so kann durch diesen ein Theil des gebildeten Wasserstoffsuperoxyds mit fortgeführt werden. Dieses Wasserstoffsuperoxyd hat das Bestreben Wasser aufzunehmen, und bildet deshalb Bläschendampf oder Nebel, sowie es in eine Atmosphäre gelangt, in welcher es eine hinreichende Menge von Wasserdampf vorfindet. Es erklärt sich dadurch auch die eigen-

thümliche Erscheinung, dafs über verdünnten Lösungen wegen der bedeutend stärkeren Tension die Nebel unmittelbar, über concentrirten Lösungen gar nicht, vielmehr immer erst dann auftreten, wenn man den Gasstrom durch oder über Wasser leitet. Dafs jedoch auch concentrirte Jodkaliumlösung beim Durchleiten trockenen electrisirten Sauerstoffs eine beträchtliche Menge von Wasserdampf abgiebt, beweist der oben erwähnte Umstand, dafs geschmolzenes Kalihydrat hinter der Jodkaliumlösung eingeschaltet feucht wird und zum Theil zerfliefst. Es genügt diese geringe Menge von Wasserdampf jedoch nicht, um mit dem Wasserstoffsuperoxyd Bläschendampf bilden zu können.

Dieses auch von concentrirten Salzlösungen abgegebene Wasser macht es unmöglich, das Wasserstoffsuperoxyd des desozonisirten Sauerstoffstromes, nachdem man denselben durch ein glühendes Glasrohr geleitet, also das aus demselben gebildete Wasser, mittelst der Baumert'schen Röhren nachzuweisen. Wenn man das nicht electrisirte Sauerstoffgas ganz langsam zuerst durch eine concentrirte Jodkaliumlösung, dann durch ein Chlorcalciumrohr von circa 30 Cm. Länge hindurchleitet, so enthält das austretende Gas immer noch Spuren von Wasser, wie sich daran zeigt, dafs die Phosphorsäure in einer vorgelegten Baumert'schen Röhre zerfliefst. Nimmt man aber eine Chlorcalciumröhre von solcher Länge, dafs auch die letzte Spur des Wassers zurückgehalten wird, so bleibt, wie eine der oben erwähnten Beobachtungen lehrt, auch das Wasserstoffsuperoxyd eines durch Jodkalium desozonisirten Gasstromes darin zurück, und wird somit der Versuch unmöglich.

Den Vorgang der Bildung des Wasserstoffsuperoxyds bei der Desozonisation denken wir uns also in der Weise, dafs beim Zerfallen der Ozonmolecule einige der freigewordenen Sauerstoffatome an das Wasser treten. Da nun aber

bei der Einwirkung des Ozons auf Jodkaliumlösung bekanntlich nur eines der drei Sauerstoffatome zur Oxydation benutzt wird, so fragt es sich: woher kommen die Sauerstoffatome, die das Wasser oxydiren? Man mufs sich vorstellen, bei der Oeffnung des Ozonmoleculs durch oxydabele Stoffe wird 1 Atom Sauerstoff abgespalten, die anderen beiden schliefsen sich sofort wieder zu Moleculen gewöhnlichen Sauerstoffs. Wenn Jodkalium diese beiden Sauerstoffatome nicht zur Oxydation verwenden kann, so ist diefs für das viel schwerer zu oxydirende Wasser noch unwahrscheinlicher, und man ist deshalb gezwungen, anzunehmen, dafs das Jodkalium die Ozonmolecule überhaupt zunächst öffnet, dafs aber von einzelnen der Ozonmolecule gar kein Sauerstoff an Jodkalium, sondern nur an Wasser abgegeben wird.

Wäre diefs der Fall, so müfste man stets bei der Bestimmung von Ozon durch Jodkalium eine geringere Menge Ozon finden, als bei der Bestimmung durch Erhitzung des Gases und Messung der dadurch eintretenden Ausdehnung. Diefs ist indefs nach den v. Babo'schen Zahlen *) nicht der Fall; die Zahlen sind vielmehr gut übereinstimmend. Trotzdem aber ist unsere Erklärung der Bildung des Wasserstoffsuperoxyds nicht unmöglich; ist es doch einestheils nicht undenkbar, dafs bei der längeren Berührung, die bei den mafsanalytischen Versuchen nothwendig ist, das Jodkalium auch auf das Wasserstoffsuperoxyd zersetzend einwirkt, so dafs doch eine eben so grofse Menge Jod frei wird, als wenn gar kein Wasserstoffsuperoxyd gebildet wäre. Anderntheils aber kommt, falls das Wasserstoffsuperoxyd durch Jodkalium nicht zersetzt wird, der Sauerstoff desselben, wenn das Ozon durch Titration des freigemachten Jods bestimmt

---

*) Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1863, 138; diese Annalen, Suppl.-Bd. II, 297.

wird, jedenfalls eben so zur Wirkung, als wenn er bereits Jodkalium zersetzt hätte. Uebrigens ist auch die Menge des gebildeten Wasserstoffsuperoxyds stets so klein, dafs sie bei der Analyse innerhalb der Fehlergrenze fallen würde.

Diese äufserst geringen Mengen von Wasserstoffsuperoxyd, die sich bei der Desozonisation des electrisirten Sauerstoffs bilden, erschweren die genaue Untersuchung des Gases ungemein, und sind wohl auch der Grund, weshalb sich über dasselbe so verschiedene Angaben finden. Auf alle diese hier näher einzugehen, würde uns indefs zu weit führen. Nur auf einige wenige Punkte müssen wir noch mit ein Paar Worten zurückkommen, und zwar zunächst auf die merkwürdige Beobachtung, dafs Wasserstoffsuperoxyd unzersetzt auf 170° C. erhitzte Röhren passirt. Um zu entscheiden, ob auch das in Wasser gelöste Wasserstoffsuperoxyd dieselbe hohe Temperatur aushält, haben wir wässeriges Wasserstoffsuperoxyd in einer zugeschmolzenen Röhre ½ Stunde lang auf 160° erhitzt : die Reaction auf Wasserstoffsuperoxyd trat in der Flüssigkeit fast in derselben Stärke ein, wie vorher.

Auch die zersetzende Wirkung, welche Ozon auf Wasserstoffsuperoxyd ausübt, ist, wie oben bereits einmal angedeutet wurde, geringer, als man gewöhnlich annimmt. Wir haben einen Versuch angestellt, bei welchem wir dem durch Jodkaliumlösung desozonisirten electrisirten Sauerstoff, d. i. also sehr mit Sauerstoff verdünntem Wasserstoffsuperoxyd von Neuem Ozon beimischten, und das Gemisch dieser Gase durch ein 80 Cm. langes, mit Glassplittern gefülltes U-förmiges Rohr hindurchgehen liefsen. Die Eigenschaft des Gases, mit Wasser Nebel zu bilden, ging dabei nicht verloren.

Eine eigenthümliche Erscheinung, die theils schon früher, theils von uns bei obigen Versuchen beobachtet wurde, ist ferner das Hindurchtreten des in dem desozonisirten Gasstrom enthaltenen Wasserstoffsuperoxyds durch Stoffe, welche Was-

serstoffsuperoxyd leicht zersetzen, wie Natriumamalgam, Zinknatrium, Mangansuperoxyd u. s. w. So haben wir u. A. bemerkt, dafs die nebelbildende Eigenschaft unseres Gases noch nicht vollständig verloren ging, wenn dasselbe durch ein 30 Cm. langes Rohr, angefüllt mit Stücken von Natriumamalgam oder Zinknatrium, hindurchgeleitet wurde. Ja das Gas behielt seine Eigenschaften beim Durchgehen durch ein 65 Cm. langes Rohr, das Stücke von Braunstein, oder durch ein Rohr, welches Stücke Braunstein, befeuchtet mit concentrirter Chamäleonlösung enthielt. Alle diese Stoffe, namentlich Chamäleonlösung, zersetzen das Wasserstoffsuperoxyd sehr rasch, und es hat im ersten Augenblick etwas Auffälliges, dafs Wasserstoffsuperoxyd diese Stoffe ohne Zersetzung passiren soll. Allein es kommt vielfach vor, dafs Gase zersetzende oder sie zurückhaltende Stoffe passiren, ohne von denselben zerstört oder zurückgehalten zu werden, und zwar besonders, wenn die Gase verdünnt sind. Wir erinnern in dieser Beziehung blofs an die Schwierigkeiten, die es bietet, einen Luftstrom vollkommen zu trocknen, oder demselben, wie diefs z. B. bei der Luftanalyse nothwendig ist, die Kohlensäure vollständig durch Aetzkali zu entziehen. Leitet man übrigens den desozonisirten Gasstrom durch noch längere Röhren mit Zinknatrium oder Natriumamalgam, so wird das Wasserstoffsuperoxyd schliefslich doch vollständig zerstört. Dafs bei hinreichender Berührung mit Braunstein, Bleisuperoxyd u. s. w. das angebliche Antozon, also das Wasserstoffsuperoxyd zerstört wird, hat Meissner *) schon selbst beobachtet.

Verhältnifsmäfsig leicht wird das Wasserstoffsuperoxyd des desozonisirten Gasstroms beim Durchgang durch Trockenapparate zerstört. Schon beim Durchleiten unseres Antozon-

*) a. a. O. S. 50.

stromes durch ein etwa 15 Cm. langes Chlorcalciumröhrchen wurde sehr viel Wasserstoffsuperoxyd zurückgehalten, was man daran sah, dafs das Gas nach Austritt aus dem Chlorcalciumrohr mit Wasser viel schwächere Nebel bildete, als vorher. Die nebelbildende Eigenschaft geht, wie oben erwähnt, aber ganz verloren beim Durchgang des Gases durch ein sehr langes Chlorcalciumrohr. Die Länge des Rohres richtet sich selbstverständlich stets nach der im Sauerstoffstrom enthaltenen Wasserstoffsuperoxydmenge. Ob man es hier nur mit einer Verdichtung oder mit einer Zerstörung des Wasserstoffsuperoxyds zu thun hat, bleibt einstweilen dahingestellt, obgleich es sehr wahrscheinlich ist, dafs dabei eine Zersetzung desselben eintritt. Wir schliefsen diefs daraus, dafs eine wässerige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd schon Sauerstoff entwickelt, wenn man Chlorcalcium, Chlorkalium oder irgend ein anderes leicht lösliches Salz bis zur Sättigung der Lösung einträgt. Bekannt ist ferner, dafs Wasserstoffsuperoxyd durch andere wasserentziehende Stoffe, wie z. B. concentrirte Schwefelsäure, ebenfalls zersetzt wird. Auch wasserfreie Phosphorsäure zersetzt, wie wir beobachtet haben, das Wasserstoffsuperoxyd.

Es ist nun weiter das angeblich *aus Baryumsuperoxyd und concentrirter Schwefelsäure gebildete Antozon* zu besprechen. Dafs beim Eintragen von Baryumsuperoxyd in concentrirte Schwefelsäure s. g. activer Sauerstoff gebildet wird, hat schon Houzeau *) nachgewiesen. Dieser Chemiker hielt das Gas jedoch für ozonhaltigen Sauerstoff, und erst durch Schönbein kam er zu der Annahme, dafs in demselben kein Ozon, sondern nur s. g. Antozon enthalten sei. Das Gas sollte nach Schönbein **) einen dem Ozon ähnlichen

*) a. o. a. O.

**) Journ. für prakt. Chem. LXXXIII, 86.

Geruch besitzen, mit Wasser unter Entstehung der characteristischen Nebel Wasserstoffsuperoxyd bilden, das Platin negativ polarisiren und, im Widerspruch zu Meissner's Angaben, der das Eintreten der Reaction auf die Gegenwart von Schwefelsäure bezieht, Jodkaliumstärkepapier bläuen. Das aus Baryumsuperoxyd mit concentrirter Schwefelsäure entwickelte Gas besitzt in der That diese Eigenschaften, auch die, mit Wasser Nebel zu bilden; entgegen der Behauptung Weltzien's *) haben auch wir gefunden, dafs Nebelbildung eintritt, sowie das Gas durch oder über Wasser geleitet wird. Doch die angegebenen Eigenschaften des aus Baryumsuperoxyd mit Schwefelsäure entwickelten Gases rühren nicht von *einem*, sondern von *zwei* Bestandtheilen in demselben her; es enthält nämlich sowohl Ozon, als auch das angebliche Antozon. Ersteres ist sofort zu erkennen am Geruch, ferner an der Bläuung der Jodkaliumstärke, die durch das s. g. Antozon des desozonisirten Sauerstoffs, wie Meissner richtig angiebt, nicht eintritt, an der Zersetzung, die es beim Durchgang durch ein kurzes Zinknatrium- oder Natriumamalgamrohr erleidet, sowie auch an der zerstörenden Wirkung auf Kork, Caoutchouc u. s. w. Das angebliche Antozon ist zu erkennen an der Eigenschaft des Gases, mit Wasser Nebel zu bilden, sowie daran, dafs das Wasser, durch welches es längere Zeit hindurchgegangen ist, Wasserstoffsuperoxydreaction zeigt. Es theilt ferner die Eigenschaft des durch Jodkaliumlösung desozonisirten Gasstroms, durch nicht zu lange Röhren mit Zinknatrium oder Natriumamalgam hindurchzugehen, ohne seine nebelbildende Eigenschaft vollständig zu verlieren, aber in einem längeren Chlorcalciumrohr vollständig zurückzubleiben. Endlich haben wir auch bei diesem Gas die Möglichkeit der Verdichtung des in demselben ent-

*) Diese Annalen CXXXVIII, 162.

haltenen Antozons, d. h. des Wasserstoffsuperoxyds nachgewiesen, und zwar in derselben Weise, wie bei dem durch Jodkaliumlösung desozonisirten Gasstrome des electrisirten Sauerstoffs. Wir liefsen hierbei das Gas, welches durch sehr vorsichtiges Eintragen von fein gepulvertem Baryumsuperoxyd in eine zu $^2/_3$ mit concentrirter Schwefelsäure angefüllte Retorte erzeugt wurde, aus der Retorte (wegen des Ozongehalts mittelst Quecksilberverschlufs) zuerst durch ein Rohr treten, das mit durch concentrirte Schwefelsäure befeuchteten Glassplittern angefüllt war, um das mit übergerissene Baryumsuperoxyd zurückzuhalten. An dieses Rohr schlofs sich die Verdichtungsvorrichtung an. Sie bestand ebenfalls aus vier mit einander in Verbindung stehenden U-förmigen Glasröhren, die durch Kältemischungen auf — 20° C. abgekühlt waren. In diesen Röhren blieb der mit Wasser Nebel bildende Bestandtheil des Gases vollständig zurück. Der Inhalt der ersten Röhre, mit Wasser ausgespült, zeigte mit Eisenvitriol und Jodkaliumstärke Wasserstoffsuperoxydreaction, ein Beweis, dafs auch das s. g. Antozon, aus Baryumsuperoxyd mit concentrirter Schwefelsäure dargestellt, weiter nichts als Wasserstoffsuperoxyd ist.

Aufser Wasserstoffsuperoxyd enthält aber dieses Gas, wie schon oben erwähnt, immer Ozon. Dieses Vorhandensein von Wasserstoffsuperoxyd und Ozon neben einander hat nichts Auffallendes mehr, seit nachgewiesen ist (S. 229), dafs das Ozon nur langsam auf Wasserstoffsuperoxyd einwirkt, dafs ein die beiden Stoffe führender Gasstrom durch lange Röhren geleitet werden kann, ohne dafs das Wasserstoffsuperoxyd vollständig zerstört wird. Doch auch hier findet eine Einwirkung des Ozons auf das Wasserstoffsuperoxyd statt; es beweist diefs die Beobachtung Meissner's *), wo-

*) a. a. O. S. 113.

nach die mittelst des s. g. Antozons aus Baryumsuperoxyd und Schwefelsäure gebildeten Nebel rascher verschwinden, als die aus dem desozonisirten Sauerstoff mit Wasser erhaltenen.

Dafs übrigens Meissner den ganzen Vorgang bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Baryumsuperoxyd nicht sehr aufmerksam verfolgt hat, geht aus folgender Aeufserung desselben hervor. Meissner sagt in der öfters citirten Schrift S. 113 u. 114: „Zwischen dem aus Baryumsuperoxyd entwickelten Antozon und dem durch Electrisiren des Sauerstoffs dargestellten Antozon scheint, wie bereits hervorgehoben wurde, die auffallende Verschiedenheit stattzufinden, dafs jenes nach Schönbein an und für sich das Jodkalium zersetzt, wie das Ozon, während das durch Electrisiren dargestellte sich gerade dadurch vom Ozon trennen läfst, dafs man den electrisirten Luftstrom durch Jodkaliumlösung leitet, welche das Ozon absorbirt, das Antozon aber durchläfst." Hierauf läfst er dann eine Erklärung dieser auffallenden Verschiedenheit der beiden Antozone folgen. Es beweist diese Stelle, dafs Meissner die Anwesenheit des Ozons in dem aus Baryumsuperoxyd entwickelten Gas vollständig entgangen ist, obgleich die Eigenschaften desselben in unverkennbarer Weise hervortreten.

Der ganze Vorgang bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Baryumsuperoxyd läfst sich in folgender Weise erklären. Bei der Zersetzung des Baryumsuperoxyds wird Sauerstoff frei, der sich nicht wie bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure im statu nascendi sofort vollständig mit Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd verbinden kann, sondern zum Theil Ozonmolecule bildet. Ein Theil der Sauerstoffatome bildet aber doch noch Wasserstoffsuperoxyd, wozu sowohl die Schwefelsäure, welche schwefelsauren Baryt bildet, als auch das gewöhnlich angewandte Baryumsuperoxydhydrat das nöthige Wasser liefert. Nicht unwahr-

scheinlich ist es, dafs das gebildete Wasserstoffsuperoxyd durch Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure wieder zu Ozonbildung Veranlassung giebt; denn es hat A. Riche*) gezeigt, dafs der Sauerstoff, der bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch concentrirte Schwefelsäure frei wird, ozonhaltig ist. Endlich können aber auch noch die Ozonmolecule auf Baryumsuperoxyd sowie auf Wasserstoffsuperoxyd einwirken, daraus Sauerstoff frei machen, der wieder Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd oxydiren kann.

Schliefslich noch einige Worte über die *Ozonide und Antozonide*, welche von Schönbein und nach ihm von vielen anderen Chemikern als in ihren Eigenschaften wesentlich verschiedene Sauerstoffverbindungen angesehen wurden. Die Ozonide, das sind die Superoxyde des Silbers, Blei's, Kobalts, Nickels, Mangans, die Chromsäure, Uebermangansäure, unterchlorige Säure u. s. w. sollten bei Abscheidung ihres Sauerstoffs Ozon, die Antozonide Wasserstoffsuperoxyd; die Superoxyde des Kaliums, Baryums, Strontiums, Calciums u. s. w. dagegen Antozon liefern, und umgekehrt sollten aus Ozon die Ozonide, aus Antozon die Antozonide entstehen, so dafs demgemäfs der gesammte Sauerstoff oder ein Theil desselben in den Ozoniden wie das Ozon negativ, in den Antozoniden wie das Antozon positiv electrisch wäre. Gäbe man auch einmal die Möglichkeit zweier in ihren Eigenschaften von dem gewöhnlichen Sauerstoff verschiedener Modificationen des letzteren zu, so wäre doch nicht einzusehen, wie diese Modificationen ihre durch die verschiedene Verdichtung u. s. w. bedingten Eigenthümlichkeiten auf die Verbindungen, welche sie bilden, übertragen sollten, da nach den Erscheinungen, die bei den verschiedensten chemischen Metamorphosen auftreten, unbedingt angenommen werden

*) Bull. soc. chim. 11. Mai 1860.

mufs, dafs die Molecule der Elemente, sobald sie in Reaction treten, zunächst in ihre Atome zerfallen und erst diese letzteren in Verbindungen treten.

Nun haben die Unterschiede, welche Schönbein den beiden Gruppen von Sauerstoffverbindungen beilegt, allerdings etwas sehr Auffallendes. Es sollen ja bekanntlich die Ozonide mit Salzsäure Chlor entwickeln, die Antozonide dagegen nicht. Dieser Unterschied läfst sich jedoch nicht mehr festhalten. Zunächst haben bereits Brodie *) und Weltzien **) nachgewiesen, dafs Salzsäure unter Umständen mit Baryumsuperoxyd ebenfalls Chlor entwickelt, und weiter haben auch wir die Beobachtung gemacht, dafs concentrirtes Wasserstoffsuperoxyd beim Vermischen mit concentrirter Salzsäure Chlor entwickelt, welches am Geruch und an der Bläuung der Jodkaliumstärke durch das entwickelte Gas zu erkennen ist.

Nach den Schönbein'schen Angaben sollen ferner weder Ozonide auf Ozonide, noch Antozonide auf Antozonide, sondern vielmehr nur Ozonide auf Antozonide und umgekehrt unter Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffs einwirken. Auch dieser Satz ist absolut haltlos. Balard hat schon vor langer Zeit beobachtet, dafs unterchlorige Säure mit Bleisuperoxyd gewöhnlichen Sauerstoff bildet, und ebenso ist es bekannt, dafs, wenn Wasserstoffsuperoxyd und Baryumsuperoxyd aufeinander einwirken, Sauerstoffgas entwickelt wird. Unterchlorige Säure und Bleisuperoxyd sind aber zwei sogenannte Ozonide, Wasserstoffsuperoxyd und Baryumsuperoxyd zwei Antozonide.

Was endlich noch die Behauptung betrifft, dafs die Ozonide mit Schwefelsäure Ozon, die Antozonide sogenanntes Antozon d. h. Wasserstoffsuperoxyd entwickelten: so beruht

---

*) Proceed. of the Royal Soc. T. XI, 442.

**) Diese Annalen CXXXVIII, 168.

auch diese Annahme auf unvollständiger Berücksichtigung der bekannten Thatsache, dafs alle Superoxyde ohne Ausnahme mit Schwefelsäure unter Umständen ozonhaltigen Sauerstoff liefern können.

Halle a. d. S., Februar 1870.

Im Begriff, diesen Aufsatz abzusenden, kommt uns die neueste Schrift Meissner's: „Neue Untersuchungen über den electrischen Sauerstoff, Göttingen 1869" zu Gesicht, auf welche einzugehen uns jedoch nicht mehr möglich war. Nach flüchtigem Durchlesen zu urtheilen, scheint uns übrigens dieselbe weder auf die von mehreren Seiten erhobenen Einwände einzugehen, noch auch wesentlich neue Beweise für die Existenz des Antozons beizubringen.

Zur Constitution des Arbutins;

von *Hugo Schiff.*

Das Arbutin, welches bekanntlich im Jahre 1852 von Kawalier (diese Annalen LXXXIV, 356) aus den Blättern der Bärentraube (Arbutus uva ursi) dargestellt wurde, spaltet sich unter dem Einflufs des Emulsins oder kochender verdünnter Schwefelsäure in Glycose und eine andere Substanz, welche zuerst von Kawalier als *Arctuvin* bezeichnet, später aber von A. Strecker (diese Annalen CVII, 228) als *Hydrochinon* erkannt worden ist. Im Verfolge dieser Untersuchung studirte Strecker (diese Annalen CXVIII, 292) auch das Verhalten des Arbutins zu Salpetersäure; er erhielt dabei *Dinitroarbutin*, welches sich beim Kochen mit ver-

dünnter Schwefelsäure in Glycose und *Dinitrohydrochinon* zerlegt.

Strecker macht darauf aufmerksam, dafs Arbutin und Salicin sich in ganz analoger Weise spalten :

$$C^{12}H^{16}O^7 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^6H^6O^2$$
Arbutin Hydrochinon

$$C^{13}H^{18}O^7 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^7H^8O^2$$
Salicin Saligenin.

Die neben Glycose auftretenden Spaltungsproducte, sowie die Glycoside selbst zeigen eine Differenz von CH^2 in der Zusammensetzung. Bezüglich der Frage, ob hier eine Homologie anzunehmen sei, vergleicht Strecker die vom Hydrochinon und vom Saligenin durch gleiche Zusammensetzungsdifferenz sich ableitenden Verbindungen, und gelangt zu dem Schlufs, dafs mehrfach auftretende bedeutende Unterschiede in dem Verhalten entsprechender Glieder beider Reihen eine Homologie nicht wahrscheinlich erscheinen lasse. — Die neuerlichst zur Geltung gelangten Ansichten über die Constitution aromatischer Substanzen betrachten Hydrochinon und Saligenin nach den Formeln :

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \qquad C^6H^4\begin{cases}OH\\CH^2.OH\end{cases}$$
Hydrochinon Saligenin.

Formeln, welche in der That eine Verschiedenheit in der chemischen Function beider Körper andeuten und sie nicht als im gewöhnlichen Sinne homolog erscheinen lassen. Es sind also auch Arbutin und Salicin nicht als homologe Körper zu betrachten, und es fragt sich, wie die gegenseitigen Beziehungen dieser beiden Körper aufzufassen seien.

Drückt man das chemische Verhalten des Salicins durch die Formel aus, welche ich in einer vorhergehenden Abhandlung (diese Annalen CLIV, 1) entwickelt habe, so können die Beziehungen zwischen Salicin und Arbutin mittelst der folgenden Formeln dargelegt werden :

Mannit.	Glycose.	Salicin, Glyco-Saligenin.	Arbutin, Glyco-Hydrochinon.
$C^6H^8(OH)^6$	$C^6H^7\left\{\begin{matrix}O\\(OH)^5\end{matrix}\right.$	$C^6H^7\left\{\begin{matrix}O\\(OH)^4\\O\end{matrix}\right.$ $C^6H^4\left\{\begin{matrix}O\\CH^2.OH\end{matrix}\right.$	$C^6H^7\left\{\begin{matrix}O\\(OH)^4\\O\end{matrix}\right.$ $C^6H^4\left\{\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\right.$

Der alkoholische Wasserstoff in dem Glycoseantheil des Arbutins kann in der That in ganz ähnlicher Weise durch Säureradicale ersetzt werden, wie ich diefs früher für das Salicin dargethan habe. Zugleich aber tritt auch die Verschiedenheit der chemischen Function in den beiderseits mit der Glycose gepaarten Körpern deutlich hervor. In dem Arbutin kann nämlich auch der Wasserstoff des einen im unverbundenen Zustand angenommenen Hydroxyls des Hydrochinons mit Leichtigkeit durch Säureradicale ersetzt werden, während der alkoholische Wasserstoff im Salicylantheil des Salicins einer solchen Substitution nicht zugänglich ist.

Erwärmt man getrocknetes Arbutin mit Chloracetyl oder Acetanhydrid, so erfolgt die Einführung von Acetyl mit grofser Leichtigkeit. — Am Besten wendet man das Anhydrid an; das Arbutin löst sich darin in ziemlicher Menge, man erhitzt diese Lösung einige Zeit etwa beim Siedepunkte des Anhydrids, und fügt nach dem Erkalten das mehrfache Volum Aethers zu. Es entsteht hierbei ein aus weifsen glänzenden Schuppen bestehender Niederschlag. Die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit wird der Destillation unterworfen, um Aether und einen Theil der Essigsäure zu entfernen. Auf Zusatz von Wasser zum Rückstand scheidet sich eine zuerst harzige Masse aus, welche sich indessen bei mehrmaligem Waschen mit Wasser sehr bald in eine farblose Krystallmasse verwandelt. Schon einmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol liefert concentrische Gruppen weifser Blättchen und Nadeln. Die Analyse zeigte, dafs letztere und der Anfangs

durch Aether ausgefällte Niederschlag dieselbe Substanz enthalten, nämlich :

$$\textit{Pentacetylarbutin}, \quad \begin{matrix} C^6H^7\begin{cases} O \\ (O.C^2H^3O)^4 \\ O \end{cases} \\ C^6H^4\begin{cases} O.C^2H^3O \end{cases} \end{matrix} = C^{22}H^{26}O^{12}.$$

Zur directen Bestimmung des Acetyls diente die bereits früher beschriebene Zersetzung mit Magnesia, mit darauf folgender Bestimmung der Magnesia im gebildeten Magnesiumacetat.

1) Durch Aether gefällte Substanz :

1,254 Grm. gaben 0,733 Pyrophosphat = 0,566 Acetyl = 45,2 pC.

2) Substanz aus der ätherischen Lösung :

0,873 Grm. gaben 0,506 Pyrophosphat = 0,391 Acetyl = 44,7 pC.

Die Formel verlangt 44,6 pC. Acetyl. Die Elementaranalyse wurde nur mit Nr. 2 ausgeführt :

	berechnet		gefunden
22 C	264	54,8	54,8
26 H	26	5,5	5,7
12 O	192	39,7	—
	482	100,0.	

Das Pentacetylarbutin löst sich nicht in Wasser; es ist dagegen ziemlich löslich in Aether und sehr löslich in heifsem Alkohol. Wird die weingeistige Lösung mit Schwefelsäure erhitzt, so erfolgt Zersetzung in Essigäther, Glycose und Hydrochinon; aber auch beim Kochen mit wässeriger Schwefelsäure scheint sich das Hydrochinon *nicht* als Acetylderivat auszuscheiden. Concentrirte Schwefelsäure löst das Pentacetylarbutin mit gelber Farbe und, wie es scheint, zunächst ohne es zu zersetzen.

Chlorbenzoyl wirkt viel langsamer auf Arbutin als Chloracetyl. Wird Arbutin mit Chlorbenzoyl allmälig auf 100° erhitzt und einen Tag lang bei dieser Temperatur erhalten, so erfolgt vollständige Lösung unter reichlicher Entwickelung von Salzsäure. Auf Zusatz von überschüssigem Aether entsteht

ein weifser Niederschlag, welcher aus der Lösung in siedendem Alkohol als schimmerndes Krystallpulver niederfällt. Es besteht dasselbe aus :

$$\text{Pentabenzarbutin}, \quad \begin{matrix} C^6H^7\left\{\begin{matrix} O \\ (O.C^7H^5O)^4 \\ O \end{matrix}\right. \\ C^6H^4\left\{\begin{matrix} O \\ O.C^7H^5O \end{matrix}\right. \end{matrix} = C^{47}H^{36}O^{12}.$$

	berechnet		gefunden
47 C	564	71,2	71,4
36 H	36	4,5	4,6
12 O	192	24,3	—
	792	100,0.	

Löst sich nicht in Wasser und ist auch in kochendem Alkohol nur wenig löslich; das Gelöste scheidet sich schon bei geringer Abkühlung pulverig aus. Concentrirte Salpetersäure, welche das Arbutin sowie auch das Acetylarbutin schon in der Kälte mit Leichtigkeit nitrirt, löst das Pentabenzarbutin nicht auf, sondern färbt es nur gelb. Die gelb gefärbte Substanz löst sich nicht in Kalilauge auf und liefert bei langsamem Eindampfen damit auch nicht die für Nitrohydrochinon characteristische prachtvoll violette Färbung.

Die Chlorbenzoyl enthaltende ätherische Flüssigkeit, aus welcher das Pentabenzarbutin niedergefallen ist, liefert nach dem Eindampfen auf Wasserzusatz eine harzige Substanz, welche man durch Kochen mit Wasser von Benzoësäure und etwas Benzoëäther befreit. Die kleine Menge rückbleibender Substanz wurde in einer geringen Menge heifsen Alkohols gelöst und durch Eingiefsen in kaltes Wasser schliefslich in Form eines weifsen Pulvers erhalten. Dieses ergab bei der Analyse :

Kohlenstoff	64,6 pC.
Wasserstoff	5,0 pC.

und ist hiernach unreines *Dibenzarbutin*; letzteres verlangt 65 pC. C und 5 pC. H. Es wurde übrigens nachgewiesen,

dafs dieser Körper noch durch Acetyl ersetzbaren Wasserstoff enthält. Durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Ausfällen mit Wasser wird ein kaum krystallinisches weifses Pulver erhalten, dessen Lösung in verdünntem Alkohol beim Kochen mit Schwefelsäure zuerst Essigäther und erst später Benzoëäther auftreten läfst. Das weifse Pulver ist ohne Zweifel :

Dibenzotriacetarbutin, $C^{12}H^{11}O^{7}\begin{cases}2\ C^{7}H^{5}O\\3\ C^{2}H^{3}O.\end{cases}$

Dieses verlangt : 63,4 C und 5,0 H.
Gefunden wurde : 63,8 C und 5,3 H.

Weitere Reinigung und eingehendere Untersuchung erlaubte die geringe Menge von Substanz nicht.

Pentacetylarbutin löst sich in kalter concentrirter Salpetersäure leicht und reichlich zu einer gelben Flüssigkeit, aus welcher Wasser eine krystallinische weifse Verbindung ausscheidet. Wird diese mit Kalilauge erwärmt, so tritt bei einer gewissen Concentration der letzteren Zersetzung ein und es tritt die für das Nitrohydrochinon characteristische violette Färbung auf. Die betreffende Nitroverbindung läfst sich leichter direct mittelst des nach Strecker bereiteten *Dinitroarbutins* darstellen. Die seideglänzenden tiefgelben Nadeln der letzteren Verbindung lösen sich in warmem Acetanhydrid mit hellgelber Farbe, und nachdem man diese Lösung einige Zeit nahezu zum Kochen erhitzt hat, schlägt überschüssiger Aether Nichts mehr daraus nieder. Dampft man die filtrirte ätherische Flüssigkeit ein und giefst dieselbe nach dem Verjagen des Aethers in Wasser, so scheidet sich zunächst eine zähe Masse aus, welche mehrmals mit Wasser gewaschen krystallinisch wird und aus kochendem Alkohol in kleinen hellgelben Nadeln krystallisirt. Diese sind :

Dinitropentacetylarbutin, $\begin{matrix}C^{6}H^{7}\begin{cases}O\\(O.C^{2}H^{3}O)^{4}\end{cases}\\ \quad O\\ C^{6}H^{2}\begin{cases}(NO^{2})^{2}\\O.C^{2}H^{3}O.\end{cases}\end{matrix}$

Der Gehalt an Acetyl wurde direct mittelst Magnesia bestimmt.

0,571 Grm. gaben 0,315 Pyrophosphat = 0,244 Acetyl = 42,7 pC.

Für fünf Acetyle berechnet sich nur 37,6 pC.; der kleine Ueberschufs beruht entweder auf Bildung von etwas Magnesiumnitrat, oder wahrscheinlicher darauf, dafs das bei der Zersetzung entstehende Dinitroarbutin etwas Magnesia in Lösung bringt. (Siehe weiter unten.)

Die Verbindung ist nicht in Wasser, wenig in Aether und kaltem Alkohol, reichlich dagegen in kochendem Alkohol löslich. In Säuren löst sie sich mit hellgelber Farbe. Mit Kalilauge erfolgt in der Kälte erst nach einiger Zeit Zersetzung, daran erkenntlich, dafs das dabei entstehende Dinitroarbutin sich mit pomeranzengelber Farbe auflöst. Nach kurzem Erwärmen tritt dann auch die violette Färbung auf. Wird die weingeistige Lösung mit etwas Schwefelsäure erwärmt, so bilden sich Glycose, Essigäther und Dinitrohydrochinon.

Das Dinitroarbutin kann auch Metallderivate bilden und unterscheidet sich hierin vom Arbutin, welches nach Strecker sich nicht mit Metalloxyden verbindet. Dinitroarbutin löst sich in grofser Menge mit rothgelber Farbe in den caustischen Alkalien; die wässerige Lösung desselben löst Kalk und Baryt in ziemlicher Menge auf, und das bei der oben angeführten Analyse gefundene Plus an Magnesia findet ohne Zweifel seine Erklärung in der theilweisen Bildung eines Metallderivats. Eine ziemlich concentrirte Lösung von Dinitroarbutin giebt mit einer solchen von basischem Bleiacetat einen pomeranzengelben Niederschlag, welcher sich in der Wärme in der Lösung des basischen Bleiacetats auflöst und sich beim Erkalten krystallinisch ausscheidet. Beim Auswaschen fängt dieses Bleiderivat schon an sich zu zersetzen. Ich habe diese Bleiverbindung mehrmals mit Rück-

ständen von Dinitroarbutin dargestellt und den Gehalt an Bleioxyd bestimmt, aber die Resultate zeigten bedeutende Differenzen; es wurde nämlich zwischen 55 und 64 pC. Bleioxyd gefunden. Erstere Zahl entspräche der Formel :

$$C^6H^7\begin{cases}O\\O^2Pb\\O^2Pb\\O\end{cases}$$
$$C^6H^2\begin{cases}(NO^2)^2\\OH.\end{cases}$$

Eine Vertretung des sämmtlichen Hydroxylwasserstoffs durch Blei würde 65 pC. Bleioxyd erfordern. Das Arbutin giebt selbst mit ammoniakalischem Bleiacetat keine Fällung.

Die Reactionen, welche das Hydrochinon in Chinhydron (grünes Hydrochinon) umwandeln, wirken auch auf Arbutin ein; zur Darstellung der betreffenden Verbindung besonders geeignet ist frisch gefälltes Silberoxyd oder Silbercarbonat, welche durch eine Lösung von Arbutin schon in der Kälte reducirt werden *). Trägt man in die auf 50 bis 60° erwärmte Lösung allmälig Silbercarbonat ein, so lange sich noch Kohlensäure entwickelt und die weifse Farbe des Carbonats verschwindet, und erwärmt dann noch kurze Zeit mit einem geringen Ueberschufs an Carbonat, so erhält man eine opalisirende gelbe Flüssigkeit, welche nicht mehr die Reactionen des Arbutins zeigt. Zur Entfernung einer kleinen Menge gelösten Silberoxyds fügt man einige Tropfen Salzsäure zu, filtrirt, nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hat, und dampft bei gelinder Wärme ab. Es bleibt dann ein gelber Syrup, aufserordentlich löslich in Wasser und erst

---

*) *Salicin*, *Helicin* und *Helicoïdin* reduciren in wässeriger Lösung das Silbercarbonat nicht. In der Wärme und in mit Natriumcarbonat versetzter Lösung reduciren Helicin und Helicoïdin, nicht aber Salicin. Die Reduction durch die beiden ersteren beruht wohl auf der Wirkung des bei vorhergehender Zersetzung in Freiheit gesetzten Salicylaldehyds.

nach längerem Stehen theilweise undeutlich krystallisirend. Ueber Schwefelsäure im Vacuo erfolgt keine Krystallisation, sondern man erhält eine glasige Masse. Die concentrirte wässerige Lösung wird durch absoluten Alkohol in krystallinischen Flocken gefällt. Die trockene Substanz zerfliefst an feuchter Luft nur sehr allmälig. — Bei der eben erwähnten Reaction wirkt ein Molecul Silberoxyd auf zwei Molecule Arbutin und eliminirt den Hydroxylwasserstoff des Hydrochinons in der Form von Wasser, während die beiden Arbutinreste sich zu einem neuen Körper :

Diarbutin oder *Glycochinhydron*

$$\left.\begin{array}{l} C^6H^7.O\begin{cases}(OH)^4\\ O\end{cases}\\ C^6H^4\begin{cases}O\\ O\end{cases}\\ C^6H^4\begin{cases}O\\ O\end{cases}\\ C^6H^7.O\begin{cases}O\\ (OH)^4\end{cases}\end{array}\right. = C^{24}H^{30}O^{14}$$

vereinigen. Er kann als das Glycosid des Chinhydrons

$$\begin{array}{l} C^6H^4\begin{cases}OH\\ O\end{cases}\\ C^6H^4\begin{cases}O\\ OH\end{cases}\end{array}$$

aufgefafst werden und verhält sich zum Arbutin wie das Helicoïdin zum Salicin :

$$\begin{array}{l} C^6H^7(OH)^4\begin{cases}O\\ O\end{cases}\\ C^6H^4\begin{cases}O\\ CH^2.OH\end{cases}\end{array} \qquad \begin{array}{l} C^6H^7(OH)^4\begin{cases}O\\ O\end{cases}\\ C^6H^4\begin{cases}O\\ CH^2.O\end{cases}\\ C^6H^4\begin{cases}CH^2.O\\ O\end{cases}\\ C^6H^7(OH)^4\begin{cases}O\\ O\end{cases}\end{array}$$

Salicin *Helicoïdin.*

Das Glycochinhydron hat keinen bitteren Geschmack mehr. Die Zusammensetzung weicht von derjenigen des Arbutins kaum ab.

	berechnet		gefunden	
24 C	288	53,2	53,2	53,4
30 H	30	5,5	5,6	5,7
14 O	224	41,3	—	—
	542	100,0.		

Acetanhydrid löst das Glycochinhydron in der Wärme leicht auf. Aether fällt aus dieser Lösung weifse Flocken eines Acetylderivats. Mit concentrirter Salpetersäure entsteht ein gelbes Nitroproduct, welches beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure *kein* Dinitrohydrochinon liefert.

Dem Glycochinhydron kann wiederum Wasserstoff zugeführt werden. Läfst man eine mit Schwefelsäure schwach angesäuerte Lösung unter Vermeidung von Erwärmung mit granulirtem Zink in Berührung, versetzt nach 24 Stunden die abgegossene Flüssigkeit mit Baryumcarbonat und schliefslich mit Barytwasser in geringem Ueberschufs, entfernt letzteren durch eingeleitete Kohlensäure und dampft das Filtrat ein, so bleibt unreines Arbutin zurück, welches sich mit einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid blau färbt. Nach der Einwirkung eines Tropfens concentrirter Salpetersäure in weingeistiger Lösung durch Schwefelsäure zersetzt, erfolgt wiederum die Bildung von Dinitrohydrochinon.

Die eben erwähnte Bildung von Dinitrohydrochinon erlaubt mit Leichtigkeit und mit geringen Mengen Substanz die Gegenwart von Arbutin zu erkennen. Man verfährt in folgender Weise. Die zu untersuchende Substanz wird mittelst eines Glasstabs mit einem oder zwei Tropfen concentrirter Salpetersäure zusammen gerieben. Die gelbe Masse wird mit etwa 4 CC. Alkohol in ein Reagenzrohr gespült, etwa $^1/_2$ CC. Schwefelsäure zugefügt und das Gemenge bei aufgesetztem Kühlrohr einige Zeit zum Sieden erhitzt. Schon nach $^1/_4$ Stunde geben einige Tropfen mit Wasser verdünnt und mit etwas Kalilauge versetzt die characteristische violette Färbung und nach $^1/_2$ Stunde tritt diese sehr intensiv auf. Die Lösung, auf die Haut gebracht, färbt dieselbe intensiv scharlachroth.

Weiter oben habe ich erwähnt, dafs Arbutin sich mit einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid blau färbt, eine

Reaction, welche meines Wissens nicht bekannt ist. Sämmtliche in dieser Abhandlung erwähnte Derivate des Arbutins zeigen diese blaue Färbung mit Eisenchlorid *nicht.*

Im Vorhergehenden habe ich einiger Derivate des Glycochinhydrons erwähnt, welche noch eingehender zu untersuchen bleiben; auch die Einwirkung organischer Basen auf Arbutin wäre, bezüglich der Constitution des letzteren, nicht ohne Interesse.

Ich habe diese Untersuchungen vorerst nicht vornehmen können, da mir nur etwa 20 Grm. dieses kostbaren Materials zu Gebote standen. Ich hoffe später nochmals auf die Derivate des Arbutins zurückkommen zu können.

Ueber die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Allylchlorür;

von *H. von Geyerfelt.*

Durch Addition von zwei Atomen Chlor zu Allylalkohol hat B. Tollens eine Substanz von der Zusammensetzung des Dichlorhydrins erhalten, die bei 180 bis 184° siedete und mit Natriumamalgam allylalkoholhaltige Producte lieferte (Zeitschrift für Chemie 1869, 174). Das gewöhnliche Dichlorhydrin vom Siedepunkt 174 bis 176° liefert, mit Natriumamalgam behandelt, nach Buff Isopropylalkohol. Es schien von Interesse, zu untersuchen, ob durch Addition von Unterchlorigsäurehydrat zu Allylchlorür eine von diesen beiden Substanzen entstehen würde.

Das Allylchlorür, das ich angewandt habe, war aus Allylalkohol dargestellt, welcher durch Destillation von Gly-

cerin und Oxalsäure, nach der Methode von Tollens und Henninger, gewonnen war. In so bereiteten Allylalkohol, der durch Eiswasser abgekühlt war, wurde Chlorwasserstoffgas geleitet und die Röhre zugeschmolzen. Bei gewöhnlicher Temperatur färbt sich die Flüssigkeit braun, und nach einigen Tagen scheidet sich an der Oberfläche das Chlorür ab. Beim Erhitzen im Wasserbade findet die Reaction viel schneller und vollständiger statt; schon nach 4 bis 5 Stunden ist aller Allylalkohol verschwunden. Die obere Flüssigkeit geht bei 44 bis 50° über und es bleibt im Kolben etwas Weniges von einer braungefärbten, höher siedenden Flüssigkeit, die mehrere Substanzen zu enthalten scheint, die ich noch nicht untersucht habe. Man erhält fast reines Allylchlorür, wenn man den Theil, der bei 44 bis 50° siedet, mit Wasser schüttelt und nochmals destillirt.

0,1085 Grm. gaben bei Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,0646 H_2O und 0,1834 CO_2.

0,1284 Grm. gaben 0,2412 AgCl.

	Berechnet		Gefunden
C_3	36	47,06	47,02
H_5	5	6,54	6,61
Cl	35,46	46,40	46,44
	76,46	100,00.	

In frisch gefälltes und aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd wurde Chlor bis zur fast vollständigen Zersetzung geleitet, dann ungefähr ein Viertel der Lösung rasch abdestillirt und das Destillat mit Wasser verdünnt. Zu dieser ziemlich verdünnten Lösung von unterchloriger Säure wurde nach und nach unter guter Abkühlung des Kolbens Allylchlorür gegossen. Das Chlorür löst sich unter Erwärmung und am Boden des Gefäfses scheidet sich ein dickflüssiges Oel ab. Sobald der Geruch nach unterchloriger Säure nach einer Viertelstunde verschwunden war, wurde die Flüssigkeit mit

Kaliumcarbonat gesättigt und einigemale mit Aether geschüttelt. Nach Abdestilliren des Aethers wurde die zurückgebliebene Flüssigkeit im Oelbade destillirt.

Zuerst ging Wasser über, dann stieg das Thermometer rasch bis auf 176°; es ging bis 184° der gröfste Theil über und blieb im Kölbchen ein Weniges einer höher siedenden Flüssigkeit. Durch nochmalige Destillation des gröfseren Theils konnte ich nur ein paar Tropfen zwischen 176 und 178° und eine Flüssigkeit erhalten, die zwischen 178 und 188°, und zwar der bei Weitem gröfste Theil bei 180 bis 183° siedete. Dieser Theil wurde analysirt.

0,1818 Grm. gaben bei Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,0774 H_2O und 0,1834 CO_2.

0,1993 Grm. gaben 0,4399 AgCl.

	Berechnet		Gefunden
C_3	36	27,92	27,56
H_6	6	4,66	4,73
O	16	12,41	—
Cl_2	70,92	55,01	54,70
	128,92	100,00.	

Es ist ein dickflüssiges Oel von schwach ätherischem Geruch, löslich in Aether und in viel Wasser; es hat ein specifisches Gewicht von 1,355 bei 17°,5. Um jeden Zweifel zu heben, habe ich die ätherische, wasserhaltige Lösung mit Natriumamalgam behandelt. Nach Entfernung des Aethers ging eine chlorfreie Flüssigkeit zwischen 70 und 97° über; der gröfste Theil scheint zwischen 88 und 93° überzugehen. Durch fractionirte Destillation konnte ich keine Flüssigkeit vom Siedepunkt des Isopropylalkohols erhalten. Das ganze Destillat riecht dem Allylalkohol ähnlich; mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure giebt es Acroleïn.

Gothenburg, März 1870.

Neue Synthese der Naphtalincarboxylsäure; von *A. Eghis* *).

Erhitzt man in einem mit einem aufsteigenden Kühler versehenen Kolben ein Gemische von einfach-gebromtem Naphtalin, das bei 276 bis 278° siedet, mit Chlorkohlensäureäther bei Gegenwart von (1 procentigem) Natriumamalgam einige Stunden lang auf 105 bis 110°, so entwickelt sich viel Kohlensäuregas, Kohlenoxydgas und selbst ein mit grüner Flamme brennendes Gas; das Gemische, welches vorher flüssig war, wandelt sich zu einer porösen festen Masse um. Nach Erschöpfung dieser Masse mit gewöhnlichem Aether erhält man einen Rückstand, welcher nicht in Wasser löslich ist, aber sich in Benzin und in siedendem Schwefelkohlenstoff auflöst. Die heifse Lösung in Schwefelkohlenstoff scheidet bei dem Erkalten kleine weifse Täfelchen aus, welche bei 243° schmelzen und quecksilberhaltig sind; sie sind das von Otto und Möries beschriebene Quecksilbernaphtyl.

Die bei der Behandlung jener Masse mit Aether erhaltene Lösung hinterläfst nach dem Abdestilliren des Aethers eine braune Flüssigkeit, welche, mittelst alkoholischer Kalilösung zersetzt und dann mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, einen voluminösen Niederschlag giebt, der eine ziemlich beträchtliche Menge unangegriffen gebliebenen gebromten Naphtalins mechanisch eingeschlossen enthält. Man reinigt diesen Niederschlag in der Art, dafs man ihn zuerst mit kaltem Wasser wascht und ihn dann mehrere Male aus siedendem Wasser krystallisiren läfst. Die so erhaltenen Krystalle haben die Form kleiner weifser Nadeln; sie sind geruchlos, lösen sich leicht in Alkohol und Aether, sind ziemlich löslich in siedendem Wasser und sehr wenig löslich in kaltem

*) Compt. rend. LXIX, 360.

Wasser; ihr Schmelzpunkt liegt bei 160°. Die von mir ausgeführten Analysen dieses Körpers ergaben die folgenden Zahlen :

Kohlenstoff	76,57	76,32
Wasserstoff	7,85	4,94.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_{11}H_8O_2$ oder $C_{10}H_7(CO_2H)$. Die Reaction, welche den neuen Körper entstehen läfst, kann erklärt werden durch die folgende Gleichung :

$$C_{10}H_7Br + CO\left\{\begin{matrix} O.C_2H_5 \\ Cl \end{matrix}\right. + Na_2 = NaCl + NaBr + C_{10}H_7.CO_2(C_2H_5).$$

Der Körper $C_{11}H_8O_2$ ist durch Hofmann von dem, aus dem oxalsauren Naphtylamin dargestellten Naphtylcyanür aus und von Merz von dem, mittelst sulfonaphtylsauren Kaliums dargestellten Naphtylcyanür aus erhalten worden. Für die, nach diesen beiden Verfahren erhaltenen Körper sind die Schmelzpunkte verschieden gefunden. Hofmann's Säure schmilzt bei 160° und die von Merz bei 140°; die von mir erhaltene schmilzt auch bei 160°.

Hofmann nennt diesen Körper *Menaphtoxylsäure* oder *Naphtalincarboxylsäure.* Wurtz hat vor einiger Zeit einige aromatische Säuren (Benzoësäure, Toluylsäure u. a.) in der Art erhalten, dafs er Chlorkohlensäureäther bei Gegenwart von Natriumamalgam auf die einfach-gebromten Derivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe einwirken liefs, und er hat mich veranlafst, die Einwirkung derselben Agentien auf das einfach-gebromte Naphtalin zu untersuchen.

Diese Arbeit ist in Wurtz' Laboratorium ausgeführt.

Ueber eine neue Methode zur Bestimmung des Traubenzuckers;

von *Karl Knapp.*

In seiner Untersuchung über die Gährung erwähnt Herr Prof. v. Liebig (diese Annalen CLIII), dafs in einer Mischung von Hefenwasser mit einer Lösung von Rohrzucker der Zusatz von Blausäure die Umwandlung des Rohrzuckers in Traubenzucker durch die organische Substanz des Hefenwassers nicht verhindert; nach der Sättigung dieser Mischung mit Quecksilberoxyd und Erhitzen zum Sieden unter Zusatz von Natronlauge erhält man nämlich einen Niederschlag von metallischem Quecksilber, der in einer mit Rohrzucker versetzten alkalischen Cyanquecksilberlösung unter gleichen Verhältnissen nicht erscheint.

Versuche ergaben dann, dafs eine alkalische Lösung von Cyanquecksilber durch Traubenzucker vollständig zu metallischem Quecksilber reducirt wird.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. v. Liebig versuchte ich diese Reaction zu einer Bestimmungsmethode des Traubenzuckers zu verwenden.

Sie führte in der That zu folgender Methode :

Man löst 10 Grm. reines trockenes Cyanquecksilber in Wasser, setzt 100 CC. Natronlauge von 1,145 spec. Gew. zu und verdünnt zu 1000 CC.

Käuflicher Traubenzucker wird erst bei 100° getrocknet, dann durch langes Kochen absoluter Alkohol damit gesättigt und die Krystalle, die sich beim Erkalten ausscheiden, zur Titerstellung verwandt.

Durch eine Reihe von Versuchen wurde ermittelt, dafs 400 Mgrm. Cyanquecksilber durch 100 Mgrm. wasserfreien

Traubenzucker in alkalischer Lösung beim Sieden reducirt werden.

Die Titrirung wird ganz wie bei Anwendung der Fehling'schen Probe ausgeführt; man bringt 40 CC. der Cyanquecksilberlösung in einer Porcellanschale zum Sieden und läfst die etwa halbprocentige Zuckerlösung zufliefsen, bis alles Quecksilber ausgefällt ist. In der verbrauchten Zuckerlösung hat man einen Gehalt von 100 Mgrm. Traubenzucker zu berechnen.

Beim Zugiefsen der Zuckerlösung zur kochenden alkalischen Cyanquecksilberlösung wird die Mischung sogleich trüb, sie klärt sich aber gegen das Ende der Operation und wird etwas gelblich.

Zur Beurtheilung des Verlaufs der Operation bringt man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Flüssigkeit auf ein Stück feinstes schwedisches Filtrirpapier, welches ein Bechergläschen verschliefst, in dem sich etwas stärkstes Schwefelammonium befindet. So lange noch Cyanquecksilber in Lösung ist, entsteht auf dem Papier ein brauner Fleck, und das Ende der Operation wird angezeigt, wenn ein solcher Fleck sich nicht mehr zeigt. Sehr viel schärfer zeigt sich dieser Punkt, wenn man einen Tropfen auf einen Streifen schwedisches Papier bringt und dann mit einem Glasstab oder Tropfgläschen einen Schwefelammontropfen dicht über den Flecken etwa eine halbe Minute lang hält.

Zu Anfang wird der ganze Flecken braun, aber gegen das Ende bildet sich nur an seinem Rand ein hellbrauner Ring, der zuletzt nur deutlich erkannt werden kann, wenn man den transparenten Flecken gegen ein helles Fenster betrachtet.

Der transparente *frische* Fleck bleibt durch Schwefelammondampf zuletzt völlig unverändert, und mit einiger

Uebung kann man leicht bis auf $^1/_{10}$ CC. der halbprocentigen Traubenzuckerlösung genau titriren.

Läfst man am Ende den Flecken trocknen, so zeigt sich immer noch ein hellbrauner Ring von Schwefelquecksilber, indem in der Lösung stets eine Spur ebensowohl von Traubenzucker wie von Cyanquecksilber bleibt, die erst durch einen Ueberschufs des einen oder anderen entfernt wird. Der Genauigkeit der Probe thut diefs keinen Eintrag, wenn man nur die Färbung des *frischen* Fleckens als mafsgebend annimmt.

Eine grofse Anzahl von Zuckerbestimmungen, welche im Verlaufe der Liebig'schen Gährungsarbeit mit dieser Methode neben der Fehling'schen Probe und im Vergleich damit ausgeführt wurden, haben mich überzeugt, dafs sie zwar keine schärferen Resultate als das Fehling'sche Verfahren giebt, aber an Genauigkeit demselben nicht nachsteht; einen Vorzug vor letzterem dürfte sie darin besitzen, dafs ein kleinerer Zeitaufwand zu ihrer Ausführung nöthig ist, um gleich genaue Resultate zu erhalten, und dafs fremde Stoffe, wie manche Alkaloïde, welche die reine Farbe des Kupferoxyduls verdecken, auf die Reduction des Cyanquecksilbers ohne Einflufs sind.

Ein anderer, vielleicht der Hauptvorzug der neuen Bestimmungsmethode des Zuckers, dürfte in der äufserst einfachen Darstellung der Probelösung und in ihrer unbedingten Haltbarkeit liegen.

Ueber einige Isopropylverbindungen;

von *R. D. Silva* *).

Im Anschlufs an seine frühere Mittheilung über einige Isopropyl-Aetherarten **) hat Silva die Resultate seiner,

*) Im Auszug aus Compt. rend. LXIX, 416.

**) Diese Annalen CLIII, 185.

in Wurtz' Laboratorium ausgeführten Versuche über mehrere andere derartige Verbindungen veröffentlicht.

Bernsteinsaures Isopropyl. — Dargestellt durch Zusatz einer Lösung von Isopropyljodür in wasserfreiem Aether zu getrocknetem bernsteinsaurem Silber, nach vorgängigem Erkalten beider Substanzen in einer Kältemischung, in einem Kolben, welcher mit aufgesetztem Rückflufskühler 3 Stunden lang im Wasserbad erhitzt wurde, Ausziehen der resultirenden Masse mit Aether, Verjagen des Aethers aus der Lösung, Filtriren der rückständigen Flüssigkeit und Entwässern derselben mittelst Chlorcalcium, und nachheriges Rectificiren im Oelbad. Das bernsteinsaure Isopropyl $\left.\begin{matrix} C_4H_4O_2 \\ (CH_3\text{-}CH\text{-}CH_3)_2 \end{matrix}\right\}O_2$ ist eine farblose, bei gewöhnlicher Temperatur etwas dickliche, ziemlich angenehm riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, wenig entzündlich, bei höherer Temperatur mit rufsender Flamme und unter Verbreitung reizender Dämpfe brennend. Sein Siedepunkt wurde, unter 761^{mm} Druck, bei 228°, das spec. Gewicht bei 0° = 1,009 und bei 18,5° = 0,997 gefunden. Es dreht die Polarisationsebene des Lichtes nicht; der Refractionsindex ist für die gelbe Natriumlinie 1,418.

Benzoësaures Isopropyl. — In entsprechender Weise dargestellt. Die nach dem Verjagen des Aethers rückständige Flüssigkeit mufs 1- bis 2mal im leeren Raum destillirt werden, bevor sie unter gewöhnlichem Druck rectificirt wird. Das benzoësaure Isopropyl $\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ (CH_3\text{-}CH\text{-}CH_3) \end{matrix}\right\}O$ ist eine farblose, sehr angenehm riechende, bezüglich der Löslichkeit, der Consistenz und des Brennens sich der vorhergehenden Aetherart ähnlich verhaltende Flüssigkeit, welche unter 762^{mm} Druck bei 218° siedet und das specifische Gewicht bei 0° = 1,054, bei 25° = 1,013 und den Refractionsindex für die zwischen Roth und Orange liegenden Lichtstrahlen = 1,496 ergab.

Salpetrigsaures Isopropyl wurde erhalten aus Isopropyljodür und salpetrigsaurem Silber, welche beide Substanzen

nach vorherigem starkem Erkalten zur Einwirkung gebracht wurden, und Abdestilliren der resultirenden Flüssigkeit. Diese Aetherart wird durch kohlensaure Alkalien zersetzt und wirkt feucht auch auf Chlorcalcium ein; sie ist mit Kalkmilch rasch zu waschen und mittelst geschmolzenen und gepulverten salpetersauren Calciums zu entwässern. Sie ist eine entzündliche, schwach gelblich gefärbte, salpetrig riechende Flüssigkeit, die unter 762^{mm} Druck bei 45^0 siedet und deren spec. Gewicht bei 0^0 = 0,856 und bei 25^0 = 0,844 gefunden wurde.

Salpetersaures Isopropyl. — Es ist aus dem Producte der Einwirkung von Isopropyljodür auf geschmolzenes und gepulvertes salpetersaures Silber durch Abdestilliren *bei möglichst niedriger Temperatur* zu erhalten; das unreine Präparat wird mit einer Lösung von kohlensaurem Kalium gewaschen, mittelst Chlorcalciums oder salpetersauren Calciums entwässert. Das salpetersaure Isopropyl ist eine farblose, leicht bewegliche, sehr entzündliche und mit weifser, wenig leuchtender Flamme brennende Flüssigkeit, welche ähnlich wie andere Salpetersäure-Aetherarten riecht. Sein Dampf explodirt bei stärkerem Erhitzen. Der Siedepunkt liegt unter gewöhnlichem Luftdruck zwischen 101 und 102^0; das specifische Gewicht ergab sich bei 0^0 = 1,054, bei 19^0 = 1,036, der Refractionsindex für die gelbe Natriumlinie = 1,391. — Nach mehrtägigem Erhitzen des salpetersauren Isopropyls mit einem Ueberschusse von Ammoniak konnte aus dem Product ein Gemenge von Iso- und Diisopropylamin erhalten werden.

Ausgegeben am 28. Mai 1870.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CLIV. Bandes drittes Heft.

Ueber die Kohlensäureäther des Glycolsäureäthers;

von *W. Heintz.*

Die Thatsache, dafs die Säuren der Milchsäurereihe Alkoholsäuren sind, d. h. dafs sie sowohl mit Metalloxyden salzartige Verbindungen geben, als auch Säuren gegenüber sich wie Basen oder Alkohole verhalten können, liefs voraussetzen, dafs nicht nur Verbindungen dadurch entstehen können, dafs der Alkoholwasserstoff der Säuren dieser Reihe durch ein einwerthiges Säureradical ersetzt wird, wie wir in der Benzoglycol- und Benzomilchsäure sowie in der Acetoglycolsäure Körper dieser Art kennen; sondern dafs auch ein zweiwerthiges Säureradical an die Stelle zweier Alkoholwasserstoffe von zwei Moleculen dieser Säure tretend zwei Molecule einer Alkoholsäure zu einem complicirteren Molecul vereinigen könne.

Es schien mir nicht uninteressant, die Darstellung solcher Verbindungen zu versuchen und die Eigenschaften derselben zu studiren. Die Theorie läfst erwarten, dafs diese Verbindungen Säuren sind, welche sich leicht in zwei verschiedene Säuren spalten, wie diefs auch bei der Benzoglycolsäure u. s. w. der Fall ist.

Ich habe versucht, Verbindungen der Carbodiglycolsäure darzustellen, und es ist mir gelungen, die Aethylverbindung derselben zu erzeugen.

Carbodiglycolsäureäther (kohlensaurer Glycolsäureäthyläther).

Leitet man Chlorkohlenoxyd anhaltend durch Glycolsäureäther und läfst man darauf die Flüssigkeit längere Zeit stehen, so scheidet sich aus derselben eine bedeutende Menge eines festen weifsen Körpers aus, welcher von der Flüssigkeit getrennt mit Aether gewaschen werden kann.

Diese weifse pulverige Substanz besitzt alle physikalischen und chemischen Eigenschaften des Glycolids. Demgemäfs geht sie mit Kalkmilch gekocht vollkommen in glycolsauren Kalk über.

0,3204 Grm. des daraus gewonnenen glycolsauren Kalks verloren bei 150° C. 0,0916 Wasser und hinterliefsen 0,0676 Kalk, d. i. für 100 Theile 28,6 Wasser und 21,1 Kalk. Die Theorie verlangt 27,5 Wasser und 21,4 Kalk.

Wird nun die ätherhaltige Flüssigkeit, welche von dem Glycolid getrennt ist, mit Wasser geschüttelt, so nimmt das Wasser Salzsäure, aber auch Glycolsäureäther auf. Aus der sauren Lösung gelingt es leicht nach bekannter Methode glycolsauren Kalk darzustellen.

Der Theil der Aetherlösung, welcher sich in Wasser nicht gelöst hat, kann durch Chlorcalcium entwässert werden. Wird dann der Aether abdestillirt, so bleibt ein flüssiger destillirbarer, in Wasser untersinkender Rückstand, welcher ein Gemisch ist. Ein Theil geht schon bis 144° über, ein zweiter kann bei 144 bis 210° gesammelt werden, eine nur kleine Menge geht bei 210 bis 240° über, und zuletzt destillirt eine dickflüssige Flüssigkeit.

Von diesen Destillaten besteht das erste, welches beim Schütteln mit Wasser untersinkt, aus Chlorkohlensäure- und etwas Glycolsäureäther; denn beim Kochen desselben mit

Kalkmilch entsteht neben kohlensaurem Kalk und Chlorcalcium eine merkliche Menge glycolsaurer Kalk, in welchem durch die Analyse 28,1 pC. Wasser und 21,3 pC. Kalk nachgewiesen worden sind.

Wird eine kleine Menge davon mit überschüssigem, etwas verdünntem Kalkwasser gekocht, so trübt sich die Flüssigkeit von sich bildendem kohlensaurem Kalk, der an seiner Fähigkeit, mit Säuren zu brausen, leicht zu erkennen ist. In der salpetersauren Lösung bringt dann salpetersaures Silber einen starken Niederschlag von Chlorsilber hervor. Dafs Chlorkohlensäureäther zugegen ist, ergiebt sich schon aus dem eigenthümlich heftig zum Husten reizenden Geruch.

Das zweite Product enthält noch viel Glycolsäureäther, denn es vermindert sein Volum bedeutend beim Schütteln mit Wasser, und dieses Wasser liefert mit Kalk gekocht reichlich glycolsauren Kalk. Aufserdem ist noch Chlorkohlensäureäther durch Kalkwasser u. s. w. zu erkennen.

Die dritte Fraction war zu gering, um einer weiteren Untersuchung unterworfen werden zu können. Sie enthält wahrscheinlich schon viel Carbodiglycolsäureäther.

Endlich die letzte Fraction enthält den Aether der Carbodiglycolsäure.

Durch nochmalige fractionirte Destillation, wobei das um 280° C. Uebergehende besonders aufgefangen wird, gewinnt man diesen Aether in nahezu reinem Zustande. Ganz rein ist er so nicht zu erhalten, weil er sich bei einer Temperatur zersetzt, die seinen Kochpunkt nur wenig übersteigt. Deshalb erscheint er nicht farblos, sondern schwach gelb gefärbt. Es ist daher anzurathen, ihn im Vacuum zu destilliren.

Die Zusammensetzung dieses Körpers ergiebt sich durch folgende Analyse.

0,2424 Grm. lieferten 0,406 Kohlensäure und 0,1380 Wasser.

Hieraus folgt :

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	45,68	46,15	9 C
Wasserstoff	6,32	5,98	14 H
Sauerstoff	48,00	47,87	7 O
	100,00	100,00.	

Die Analyse allein kann freilich nicht genügen, um die Formel dieses Körpers festzustellen, um so weniger, als derselbe entschieden nicht vollkommen rein war. Die Eigenschaften und namentlich die Zersetzungsweisen desselben liefern aber den bestimmten Beweis, dafs er der Carbodiglycolsäureäther ist.

Schüttelt man nämlich einen Tropfen des Aethers mit so weit verdünntem Kalkwasser, dafs es durch Kochen nicht getrübt wird, so löst sich der Aether Anfangs ohne Abscheidung von kohlensaurem Kalk; erwärmt man aber, so tritt sofort Trübung ein, wenn die Menge des angewendeten Kalkwassers nicht zu gering war. In diesem Falle bilden sich Gasblasen, die am Glase haften. Sie bestehen aus Kohlensäure; denn giefst man jetzt klar filtrirtes Kalkwasser hinzu, so entsteht sofort eine starke Trübung von kohlensaurem Kalk. Chlor ist in der Kalkmischung nicht zu entdecken.

Kocht man etwas des Aethers mit Kalkmilch und scheidet man durch Kohlensäure den Ueberschufs von Kalk aus, so enthält die abfiltrirte Flüssigkeit nur glycolsauren Kalk. Die Analyse desselben ergab 28,2 pC. Krystallwasser und 21,2 pC. Kalk, anstatt 27,5 pC. Wasser und 21,4 pC. Kalk.

Hiernach kann nicht mehr daran gezweifelt werden, dafs der analysirte Aether der Carbodiglycolsäureäther ist. Er ist der Kohlensäureäther des als Alkohol in der Verbindung fungirenden Glycolsäureäthers. Seine empirische Formel ist $C^9H^{14}O^7$ und seine Structurformel :

OC^2H^5
CO
CH^2
O
CO
O
CH^2
CO
OC^2H^5.

Die wichtigsten Eigenschaften des Aethers sind folgende. Er ist eine dickflüssige, gelbliche (in reinem Zustande wahrscheinlich farblose), in Wasser untersinkende Flüssigkeit von nicht gerade angenehmem, etwas ätherischem Geruch und eigenthümlich schwach brennendem Geschmack. Sein Kochpunkt liegt um 280° C. In Alkohol und Aether ist er sehr leicht löslich.

Ich habe versucht, salzartige Verbindungen der Carbodiglycolsäure darzustellen. Leider habe ich diese Versuche nicht sehr variiren können, da mir nur eine sehr geringe Menge des Aethers zu Gebote stand.

Schüttelt man etwas des Aethers mit einer zu seiner Zersetzung ungenügenden Menge Barytwasser, so löst sich ein Theil des Aethers auf und die Flüssigkeit reagirt neutral. Von der Bildung von kohlensaurem Baryt ist in der durch Aether getrübten Flüssigkeit nichts zu bemerken. Setzt man noch etwas mehr Barythydrat hinzu, so dafs der gröfste Theil des Aethers verschwunden ist, so tritt deutlich kohlensaurer Baryt auf, obgleich die Lösung immer noch vollkommen neutral bleibt. Filtrirt man eine Probe der Flüssigkeit ab und erwärmt man das Filtrat, so bilden sich an den Wandungen des Glases Gasblasen von Kohlensäure; denn auf Zusatz von etwas Barytwasser entsteht eine starke Trübung, während die Gasblasen verschwinden. Versetzt man eine andere Probe mit Ammoniak, so entsteht kein Niederschlag, der aber sofort sich bildet, wenn die Mischung erwärmt wird,

Aus diesem Versuch geht mit Bestimmtheit hervor, dafs in der nicht gekochten Flüssigkeit keine freie Kohlensäure vorhanden ist. Dieselbe mufs also das Barytsalz der Carbodiglycolsäure enthalten, welches erst in der Wärme Kohlensäure entwickelt und in glycolsauren Baryt übergeht.

Verdunstet man jene Lösung im Vacuum, so bleibt eine durchscheinende gummiartige Masse ohne alle Krystallisation zurück, die vielleicht carbodiglycolsauren Baryt enthält. Theils die Beschaffenheit dieses Körpers, theils der Umstand, dafs mir davon eine nur sehr geringe Menge zu Gebote stand, machten mir eine nähere Untersuchung desselben unmöglich.

Einige Tropfen des Aethers lösen sich, wenn sie mit Kalkwasser geschüttelt werden, darin auf, ohne dafs Trübung stattfindet. Setzt man so viel Kalkwasser hinzu, dafs die alkalische Reaction auch beim Schütteln bleibend wird, und neutralisirt man die Lösung durch Kohlensäure, so bleibt, wenn man die Flüssigkeit im Vacuum verdunstet, ein weifses, schwer lösliches Salz, das unter dem Mikroscop ganz wie glycolsaurer Kalk erscheint; nur bilden die nadelförmigen Kryställchen nicht concentrische Aggregate, wie das bei dem glycolsauren Kalk in der Regel der Fall ist.

Dafs es nicht reiner glycolsaurer Kalk ist, folgt mit Sicherheit daraus, dafs, wenn man etwas desselben in Wasser löst und Kalkwasser hinzufügt, die klar bleibende Lösung durch Kochen sich trübt. Es ist leicht nachweislich, dafs der Niederschlag aus kohlensaurem Kalk besteht.

Diese Versuche lehren zwar, dafs Salze der Carbodiglycolsäure existiren. Aus folgendem Versuch ergiebt sich aber, dafs der Aether, auch wenn er in der Kälte mit Kalkmilch gesättigt wird, wenigstens theilweise in glycolsauren Kalk übergeht. Wenn nämlich das schwer lösliche Kalksalz im Vacuum zur Trockne gebracht ist und successive mit

kaltem Wasser ausgezogen wird, so werden die ersten Waschwasser, wenn auf Zusatz von Kalkwasser gekocht, stark getrübt. Diefs nimmt ab bei weiterem Auswaschen. Der Rückstand auf dem Filtrum zeigt die Erscheinung gar nicht mehr. Er ist reiner glycolsaurer Kalk. Für diese Leichtzersetzbarkeit spricht auch der Umstand, dafs der Aether, wenn er mit Barytwasser geschüttelt wird, schon etwas kohlensauren Baryt absetzt, ehe er damit gesättigt ist. Ehe also Barythydrat zersetzend auf den noch nicht zersetzten Aether wirkt, kann es dem carbodiglycolsauren Baryt Kohlensäure entziehen und glycolsauren Baryt bilden.

Obgleich also ein Kalk- und ein Barytsalz der Carbodiglycolsäure existirt, so werden sie doch schwerlich rein dargestellt werden können.

Nach vorstehender Untersuchung sind die Hauptproducte bei Einwirkung des Phosgengases auf Glycolsäureäther neben Chlorwasserstoffgas Glycolid, Chlorkohlensäureäther und Carbodiglycolsäureäther.

Letzterer entsteht einfach nach der Gleichung

$$2(\text{Є}^2\mathrm{H}^3(\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5)\Theta^3) + \text{Є}\Theta\mathrm{Cl}^2 = \text{Є}^6\mathrm{H}^4(\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5)^2\Theta^7 + 2\,\mathrm{ClH}.$$

Die Bildung des Glycolids und des Chlorkohlensäureäthers läfst sich am Leichtesten dadurch erklären, dafs sich der Glycolsäureäther zuerst in Chlorkohlensäure-Glycolsäureäther verwandelt, nach der Gleichung

$$\text{Є}^2\mathrm{H}^3(\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5)\Theta^3 + \text{Є}\Theta\mathrm{Cl}^2 = \begin{array}{l}\mathrm{Cl}\\ \text{Є}\Theta\\ \text{Є}^2\mathrm{H}^2(\text{Є}^2\mathrm{H}^5)\Theta^3\end{array} + \mathrm{ClH},$$

und dafs ein Theil desselben in Carbodiglycolsäureäther übergeht, und ein anderer zerfällt in Chlorkohlensäureäthyläther und Glycolid nach der Gleichung

$$\begin{array}{l}\mathrm{Cl}\\ |\\ \text{Є}\Theta\\ |\\ \text{Є}^2\mathrm{H}^2(\text{Є}^2\mathrm{H}^5)\Theta^3\end{array} = \begin{array}{l}\mathrm{Cl}\\ |\\ \text{Є}\Theta\\ |\\ \Theta\text{Є}^2\mathrm{H}^5\end{array} + \text{Є}^2\mathrm{H}^2\Theta^2.$$

Carboglycolsäureäther (kohlens. Aethyl-Glycolsäureäthyläther).

Der Erfolg der im Vorhergehenden beschriebenen Versuche liefs mich die Existenz einer anderen Verbindung vermuthen, welche so aus dem Chlorkohlensäureäther entsteht, wie der Carbodiglycolsäureäther aus dem Phosgengas. Die folgenden Versuche werden die Richtigkeit dieser Vermuthung darthun.

Mischt man Chlorkohlensäureäther mit Glycolsäureäther, so ist keinerlei Einwirkung zu bemerken. Schmilzt man aber die Mischung gleicher Aequivalente der beiden Aether in ein starkes Glasrohr ein und erhitzt dieses im Wasserbade mehrere Stunden, so hat sich ein Gas gebildet, welches entweicht, wenn man die ausgezogene Spitze des Rohres in eine Flamme bringt. Dieses Gas ist nicht brennbar, färbt nur die Flamme, in welche es einströmt, grün, raucht stark an der Luft, namentlich stark in Berührung mit Ammoniakdämpfen, ist also im Wesentlichen Chlorwasserstoffgas.

Um die Umsetzung zu vollenden, mufs der Inhalt des Rohres bis zum Kochen erhitzt werden, um das salzsaure Gas möglichst auszutreiben. Dann schmilzt man das Rohr nochmals zu, setzt es wieder mehrere Stunden der Wasserbadhitze aus und wiederholt diese Operationen so oft, bis keine wesentliche Chlorwasserstoffbildung mehr bemerkt wird.

Zur Darstellung des Carboglycolsäureäthers schüttelt man das erhaltene Product zur Entfernung der Säure mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron, dann mit Wasser, trocknet die ätherartige Flüssigkeit mittelst Chlorcalcium und destillirt sie.

Bis 143° C. geht eine beträchtliche Menge Flüssigkeit über, die noch reichliche Mengen Chlorkohlensäureäther enthält, was theils durch den Geruch, theils durch die Bildung von Chlorcalcium beim Schütteln und Erhitzen mit Kalkwasser

leicht bewiesen werden kann. Erhitzt man dieses Destillat längere Zeit mit Wasser bis nahe zum Sieden, so löst sich eine bedeutende Menge desselben auf. Das Wasser enthält dann sehr viel Salzsäure, aber auch eine merkliche Menge Glycolsäure, welche beim Verdunsten zurückbleibt. Sie wird bestimmt als solche erkannt durch die Eigenschaft des daraus dargestellten Kalksalzes. Der hierbei unzersetzt gebliebene Aether schwimmt auf dem Wasser, destillirt um 125° C. über, ist aber immer noch nicht ganz frei von Chlorkohlensäureäther. Ganz kann man ihn davon befreien durch Schütteln mit verdünntem Ammoniak; der dann durch Schütteln mit Salzsäure und Wasser von dem Ammoniak befreite Aether ist, wenn er durch Chlorcalcium getrocknet und destillirt ist, reiner Kohlensäureäther. Wird ein Tropfen davon mit Kalkwasser geschüttelt und erhitzt, so löst er sich und es bildet sich ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk, der sich in einigen Tropfen Salpetersäure unter Brausen löst. Die Lösung giebt dann mit salpetersaurem Silber höchstens eine geringe Opalisirung und enthält keinen glycolsauren Kalk.

Das zweite, zwischen 143 und 180° C. übergehende Destillat sinkt im Wasser unter, wird damit trübe und geht damit geschüttelt zum gröfsten Theil in Lösung. Schüttelt man es mit wenig Wasser, so schwimmt der nicht gelöste Antheil des Aethers auf der Oberfläche. Auf Zusatz von mehr Wasser sinkt er wieder unter. Die wässerige Lösung enthält vorzüglich Glycolsäure. Sie reagirt sauer und nach Sättigung mit Kalkmilch verdunstet hinterläfst sie eine bedeutende Menge glycolsauren Kalk. Ganz frei von Chlorkohlensäureäther ist auch dieses Destillat noch nicht, allein beim Kochen einer Probe mit Ammoniak bildet sich nur wenig Salmiak. Der Aether, welcher sich beim Schütteln mit Wasser nicht gelöst hat, ist an Menge unbeträchtlich, sinkt im Wasser unter und destillirt, nachdem er wieder durch Chlor-

calcium getrocknet ist, zwischen 143 und 170° fast vollkommen über. Mit Ammoniak gekocht erzeugt er indessen immer noch Salmiak. Durch Schütteln mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit wird der letzte Rest der Chlor enthaltenden Verbindung, die offenbar Chlorkohlensäureäther ist, zerstört. Der davon geschiedene Aether schwimmt auf dem Wasser und ist nichts Anderes als Kohlensäureäther. Er destillirt um 125° C. über, löst sich in kochendem Kalkwasser unter Abscheidung von kohlensaurem Kalk und ohne Bildung von Chlorcalcium und glycolsaurem Kalk auf.

Das bei 180° C. in der Retorte Zurückgebliebene liefert bis 240° C. noch eine ganz merkliche Menge eines farblosen Destillates, während der Rückstand beim Erkalten ganz in der Weise erstarrt, wie noch unreines, mit schwer flüchtigen Aetherarten gemengtes Glycolid. Um den Aether möglichst ganz abzudestilliren, kann man die Temperatur bis 280° C. steigern. Der nun bleibende Rückstand erstarrt beim Erkalten und löst sich in kochender Kalkmilch nur langsam und unvollkommen auf. Die Auflösung enthält aber dann glycolsauren Kalk. Offenbar besteht der Rückstand zumeist aus Glycolid.

Da dieses letzte Destillat an Wasser noch Säure abgab, wurde es nochmals mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, dann mit Wasser anhaltend geschüttelt, von Neuem entwässert und destillirt.

Das bei 235 bis 250° C. Uebergehende wurde für sich aufgefangen. Bei 250 bis 270° ging noch eine kleine Menge farbloser Flüssigkeit über, während ein noch geringerer, sehr dickflüssiger Rückstand blieb.

Ich habe jene um 240° C. übergegangene Flüssigkeit, wie sie aus zwei verschiedenen Darstellungen resultirte, nachdem sie im Gläschen noch kurze Zeit gekocht worden war, um die leichter flüchtigen Verunreinigungen möglichst

vollkommen zu entfernen, der Analyse unterworfen, und folgende Resultate erhalten.

I. 0,3144 Grm. gaben 0,5783 CO^2 und 0,1942 H^2O.

II. 0,3166 Grm. gaben 0,5524 CO^2 und 0,1976 H^2O.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung :

	I.	II.	berechnet	
Kohlenstoff	47,48	47,59	47,73	7 C
Wasserstoff	6,95	6,94	6,82	12 H
Sauerstoff	45,57	45,47	45,45	5 O
	100,00	100,00	100,00.	

Dafs die Formel für diesen Körper wirklich

$$C^7H^{12}O^5 \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} OC^2H^5 \\ CO \\ O \\ CH^2 \\ CO \\ OC^2H^5 \end{matrix}$$

dafs er also der Carboglycolsäureäther ist, ergiebt sich aus dem Umstand, dafs beim Erhitzen desselben mit Kalkwasser neben Alkohol Nichts entsteht als kohlensaurer und glycolsaurer Kalk, was sich in gleicher Weise nachweisen läfst, wie es weiter oben bei der analogen Zersetzung des Carbodiglycolsäureäthers beschrieben ist.

Eine gleiche Zersetzung erlitt auch der zuletzt bei 250 bis 270° C. übergegangene Aetherantheil. Die Analyse ergab aber, dafs derselbe schon nicht mehr der reine Carboglycolsäureäther war.

0,1862 Grm. desselben lieferten 0,3195 CO^2 und 0,1085 H^2O.

Diefs ergiebt :

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	46,80	46,83	8 C
Wasserstoff	6,48	6,34	13 H
Sauerstoff	46,72	46,83	6 O
	100,00	100,00.	

Dieser Zusammensetzung nach kann die analysirte Flüssigkeit als ein Gemisch von einem Molecul Glycolid mit zwei

Molecülen Carboglycolsäureäther betrachtet werden. Sie wird in der That, wie ein solches Gemisch, durch Kochen mit Kalkmilch in Alkohol, kohlensauren und glycolsauren Kalk übergeführt.

Der Carboglycolsäureäther ist eine farblose, nicht ganz dünnflüssige, aber doch bedeutend weniger dickflüssige Flüssigkeit, als der Carbodiglycolsäureäther. Sein Geruch ist ziemlich angenehm ätherisch, aber nicht sehr kräftig; der Geschmack unangenehm, etwas brennend, nicht eigentlich bitter. Er kocht um 240° C. und sinkt im Wasser unter. In Alkohol und Aether ist er sehr leicht löslich.

Wird dieser Aether mit Baryt- oder Kalkwasser geschüttelt, so löst er sich darin auf. Kocht man die Lösungen, so fallen, besonders wenn die Basen in Ueberschufs hinzugesetzt sind, kohlensaurer Baryt oder Kalk nieder. Die durch Kohlensäure möglichst neutral gemachten, nicht gekochten Lösungen hinterlassen, wenn sie im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet werden, weifse Salze. Das Barytsalz bleibt als eine dickflüssige, allmälig gummiartig erstarrende Flüssigkeit zurück. Das Kalksalz dagegen scheint schwer löslich zu sein. Indessen der Verdunstungsrückstand des Kalksalzes ist nicht reines carboglycolsaures Salz, sondern ein Gemisch desselben mit glycolsaurem Salz. Wird er nämlich mit kaltem Wasser gewaschen, so bleibt glycolsaurer Kalk zurück, der in warmem Wasser gelöst und nach Zusatz von etwas Kalkwasser gekocht zur Bildung von kohlensaurem Kalk nicht Anlafs giebt. Die durch die zuerst zugesetzte kleine Menge Wasser erhaltene klar filtrirte Lösung zeigte dagegen bei meinen Versuchen diese Reaction nicht nur, sondern setzte auch beim ruhigen Stehen eine kleine Menge kohlensauren Kalk ab. Hieraus folgt, dafs zwar auch carboglycolsaure Salze existiren, dafs sie aber sehr leicht zersetzbar sind und daher schwerlich rein werden dargestellt werden können.

Das Hauptergebnifs dieser Untersuchung ist, dafs bei Einwirkung einer Temperatur von 100° C. auf ein Gemisch von Chlorkohlensäureäther und Glycolsäureäther neben salzsaurem Gas Glycolid, Kohlensäureäther und Carboglycolsäureäther entstehen.

Die Bildung des letzteren erklärt sich sehr einfach durch folgende, die Umsetzung ausdrückende Gleichung:

$$\begin{matrix}\mathrm{C}\Theta\,.\,\mathrm{Cl}\\ \Theta\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5\end{matrix} + \mathrm{C}^2\mathrm{H}^3(\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5)\Theta^3 = \mathrm{ClH} + \begin{matrix}\Theta\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5\\ \mathrm{C}\Theta\\ \mathrm{C}^2\mathrm{H}^2(\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5)\Theta^3.\end{matrix}$$

Auch dürfte kein Zweifel über die Bildungsweise des Glycolids und des Kohlensäureäthers obwalten. Beide nehmen ihre Entstehung offenbar von dem Carboglycolsäureäther, der in diese beiden Körper zerfallen kann, nach der Gleichung

$$\begin{matrix}\Theta\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5\\ \mathrm{C}\Theta\\ \mathrm{C}^2\mathrm{H}^2(\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5)\Theta^3\end{matrix} = \begin{matrix}\Theta\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5\\ \mathrm{C}\Theta\\ \Theta\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5\end{matrix} + \mathrm{C}^2\mathrm{H}^2\Theta^2.$$

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dafs man zwei grofse Gruppen von Verbindungen ähnlicher Art wird darstellen können, von denen die eine mit dem beschriebenen Carbodiglycolsäureäther das gemeinsam hat, dafs die Körper dieser Gruppe als Aether einer zweibasischen Säure aufgefafst werden können, deren Alkohol der Aether einer Alkoholsäure ist, die andere Körper enthält, die wie der Carboglycolsäureäther die zusammengesetzten Doppeläther einer zweibasischen Säure sind, von deren Alkoholen der eine ein $\mathrm{C}^n\mathrm{H}^m$-alkohol, der andere der Aether einer Alkoholsäure ist. Es sind zwei Reihen von Verbindungen denkbar und gewifs auch darstellbar, welche analog zusammengesetzt den beiden beschriebenen Aethern an Stelle des Carbonyls derselben irgend ein anderes Radical einer zweibasischen Säure enthalten. Jedes Glied dieser zwei Reihen kann dadurch wieder eine andere Reihe von Verbindungen hervorbringen, dafs an Stelle der Glycolsäure irgend eine andere Alkohol-

säure tritt, und jedes Glied dieser Reihen von Verbindungen kann wieder als Prototyp einer ganzen Reihe von Verbindungsreihen gelten, die dadurch entstehen, dafs die beiden Aethylatome derselben entweder durch dasselbe oder durch verschiedene C^nH^m-radicale oder durch Metalle ersetzt werden. Es läfst sich hiernach eine ganz enorme Zahl von Verbindungen voraussehen, welche den beschriebenen analog constituirt sind.

Halle, den 4. Januar 1870.

Ueber die Producte der trockenen Destillation thierischer Materien;

von *Th. Anderson.*

Fünfter Theil*).

In dem vierten Theile dieser Untersuchungen habe ich eine, bei der Einwirkung von Natrium auf Picolin entstehende Base beschrieben, welcher ich die Bezeichnung Parapicolin beigelegt habe, weil sie dieselbe Zusammensetzung wie das Picolin hat, während die Umstände, unter welchen sie entsteht, dafür zu sprechen schienen, dafs sie sich durch die Vereinigung von zwei Moleculen Picolin bilde, so dafs ihre richtige Formel $C_{12}H_{14}N_2$ wäre. Leider machten es der hohe

*) Aus den Transactions of the Royal Society of Edinburgh, Vol. XXV, Part I, p. 205 vom Verfasser mitgetheilt; hier durch Weglassung der Einzelnheiten der quantitativen Bestimmungen gekürzt wiedergegeben. Die vier früher veröffentlichten Theile dieser Untersuchungen vgl. in diesen Annalen LXX, 32; LXXX, 44; XCIV, 358; CV, 335. D. R.

Siedepunkt dieser Base und ihre Neigung, sich bei der Destillation zu zersetzen, unmöglich, ihre Dampfdichte zu bestimmen, welche allein das Mittel abgegeben hätte, festzustellen, ob diese Vermuthung richtig sei; und diese wurde nur deshalb aufgestellt, weil ähnliche Fälle von Polymerisirung für andere Klassen organischer Verbindungen außer Zweifel gesetzt worden waren. In der Hoffnung, eine ähnliche Base von niedrigerem Siedepunkt, und die sich deshalb besser zu den erforderlichen experimentalen Bestimmungen eigne, zu erhalten, habe ich das Pyridin der Einwirkung von Natrium unterworfen und theile die Resultate der Untersuchung in dem Folgenden mit.

Die zunächst angestellten Versuche wurden genau in derselben Weise wie die früher mit Pikolin angestellten ausgeführt. Wasserfreies Pyridin wurde zusammen mit kleinen Stücken Natrium, welche etwa $^1/_5$ seines Gewichtes betrugen, in einem, mit einer langen aufsteigenden Kühlröhre versehenen Kolben zum Sieden erhitzt. Bei dem Steigen der Temperatur überzogen sich die Natriumstücke mit einer braunen Schichte; purpurfarbene Streifen zeigten sich in der Flüssigkeit, welche indessen bald wieder verschwanden, und nach einigen Stunden war die ganze Menge der Flüssigkeit zu einer dunkelbraunen oder schwarzen Masse umgewandelt, die in der Hitze zähe war und bei dem Abkühlen zu einem harten spröden Harz erstarrte. In dieser sind einige wenige weiße pulverige Klümpchen zerstreut, welche mit Heftigkeit explodiren, wenn sie mit Wasser in Berührung kommen. Ein großer Theil des Natriums bleibt unangegriffen, und wenn die Operation gut geleitet war, findet man das Metall gewöhnlich zu einem oder zwei großen Stücken vereinigt, welche leicht von der harzigen Masse getrennt werden können. Nachdem das Natrium so vollständig wie möglich beseitigt ist, wird das Rohproduct nach und nach in kleinen

Portionen in Wasser eingetragen, so dafs die Gefahr der Explosionen vermieden werde, welche durch noch in der Masse zerstreute Natriumtheilchen verursacht werden können. Das Wasser wird in Folge der Gegenwart von Aetznatron bald alkalisch; unverändert gebliebenes Pyridin macht sich durch seinen starken Geruch bemerkbar, und das Harz wird langsam zu einem dicken zähen dunkelbraunen, in Wasser ganz oder fast unlöslichen Oel umgewandelt, welches sich an dem Boden des Gefäfses ansammelt. Dieses Oel wird mehrmals mit Wasser gewaschen, mittelst Chlorcalcium entwässert und destillirt. Die Destillation wird am Besten in einem Strome von Wasserstoffgas vorgenommen, und bei einer unterhalb des Siedepunktes des Oeles liegenden Temperatur. Eine kleine Menge unverändert gebliebenen Pyridins geht zuerst über, zusammen mit einer kleinen Menge eines leichten Oeles, welches unlöslich in Wasser ist und einen stechenden, dem des Pyridins ähnlichen aber doch davon merklich verschiedenen Geruch besitzt; dieses Oel ist, wie sich nachher ergeben wird, ein Gemisch verschiedener Basen. Bei weiterem Steigen der Temperatur geht ein dickes schweres Oel über, dessen Geruch eigenthümlich, in keiner Weise stechend, sondern beschwerend und etwas dem von Rufs ähnlich ist. Bei noch weiterem Verschreiten der Destillation zeigen sich Krystalle in dem Hals der Retorte. In einer gewissen Phase der Operation wird das Product nahezu fest, und aus dem flüssigen Destillate scheiden sich bei dem Erkalten desselben Krystalle aus. Gegen das Ende der Destillation werden Ammoniak und sehr flüchtige Basen entwickelt, offenbar entstanden durch Zersetzung des übergehenden Oeles; in der Retorte bleibt eine schwarze harzige Masse, welche durch noch stärkere Temperaturerhöhung zum Uebergehen gebracht werden kann, wobei sie sich indessen

grofsen Theiles zersetzt und einen Rückstand von Kohle in der Retorte hinterläfst.

Da die Producte der Einwirkung offenbar verwickelt zusammengesetzt waren, so wurde das Ganze vorsichtig noch einmal destillirt und der in dem Halse der Retorte erstarrende Antheil für sich gesammelt; die flüssigen Portionen gaben, in eine Kältemischung aus Schnee und Salz gebracht, bald eine reichliche Ausscheidung von Krystallen. Diese wurden durch Auspressen zwischen Fliefspapier und Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol (in welchen beiden Flüssigkeiten sie löslich sind) gereinigt, bis sie den Geruch des sie begleitenden Oeles verloren hatten.

Nachdem ich in dieser Untersuchung etwas weiter vorgeschritten war, fand ich, dafs dieselben Substanzen sich mit gröfserer Sicherheit durch eine Abänderung des eben beschriebenen Verfahrens erhalten lassen. Es ist keineswegs nothwendig, das Natrium und das Pyridin zusammen zu erhitzen, denn die Einwirkung findet schon in der Kälte statt; nur geht sie dann langsamer vor sich und die Erscheinungen sind etwas andere. Die braune Färbung an der Oberfläche des Natriums und die purpurfarbenen Streifen in der Flüssigkeit zeigen sich bei dem Beginne der Einwirkung, aber das Pyridin färbt sich nicht braun, sondern behält seine Farbe. Das Natrium überzieht sich mit einer schwarzen Kruste, deren Volum nach zwei oder drei Tagen das des angewendeten Metalles übersteigt, sehr bröckelig ist und manchmal eine Neigung zeigt, sich in Schichten zu zertheilen. Das Pyridin nimmt eine gelbliche Färbung an und enthält dann ein in Wasser unlösliches Oel in Lösung. Wenn man die Einwirkung als hinlänglich weit fortgeschritten betrachten kann, wird das Natrium mit der ihm anhängenden Kruste aus der Flüssigkeit genommen und mit einer kleinen Menge reinen Pyridins gewaschen, so dafs, was von der öligen Base daran

noch haften mag, entzogen wird. Die Kruste wird dann möglichst von dem Metalle getrennt und in Wasser geworfen, wo etwa noch vorhandenes Natrium verbrennt und ein dunkelgraues, fast schwarzes Pulver zu Boden fällt. Dieses wird zuerst durch Decantiren und dann auf einem Filtertuche gewaschen, bis es frei von Natron ist; wird es dann ausgebreitet der Luft eine Zeit lang ausgesetzt, so wandelt es sich vollständig zu einer schneeweifsen Masse durch einander gewirrter nadelförmiger Krystalle um, welche mit den nach dem ersten Verfahren erhaltenen identisch sind.

Dipyridin.

Die in dieser Weise erhaltene Substanz ist eine Base, welche ich aus sogleich sich ergebenden Gründen als Dipyridin bezeichne. Dipyridin bildet weifse Krystalle, welche bei 108° C. schmelzen und bei dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarren. Es verflüchtigt sich bei 100° langsam und sublimirt bei hoher Temperatur unverändert zu langen nadelförmigen Krystallen. Es ist ziemlich wenig löslich in kaltem Wasser, aber leichtlöslich in siedendem Wasser, und die Lösung erfüllt sich bei dem Erkalten mit einer Masse durch einander gewirrter Nadeln. Es ist leicht löslich in Alkohol und in Aether, und die bei Siedehitze dargestellten Lösungen geben bei dem Erkalten nadelförmige Krystalle. Es löst sich auch in Pyridin und in flüchtigen Oelen. Aus der öligen Base, mit welcher zusammen es bei dem ersten Darstellungsverfahren überdestillirt, krystallisirt es in kurzen dicken vierseitigen Prismen, welche durchsichtig sind, so lange sie in der Flüssigkeit verweilen, aber nach dem Herausnehmen aus derselben bald undurchsichtig werden. Gut gereinigt sind die Krystalle geruchlos, aber gewöhnlich besitzen sie einen schwachen Geruch, welcher wohl auf einer Spur anhängender flüssiger Base beruht. — Das Dipyridin

ist eine sehr beständige Verbindung. Durch Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure wird es nicht zersetzt. Kali und Ammoniak fällen es aus seinen Lösungen in Säuren als eine Masse kleiner Krystalle aus. Seine wässerige Lösung giebt mit den Lösungen der schwefelsauren Salze von Magnesia, Zink oder Nickel, des essigsauren Blei's oder des Eisenchlorids keine Fällungen. Mit schwefelsaurem Kupfer giebt sie einen blafs-bläulichweifsen Niederschlag, mit Quecksilberchlorid eine weifse amorphe pulverige Ausscheidung, die in siedendem Wasser unlöslich ist, und mit salpetersaurem Silber einen weifsen Niederschlag, welcher in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem wenig löslich ist und bei dem Erkalten dieser Lösung in Krystallen erhalten werden kann. Die characteristischsten Reactionen giebt jedoch das Dipyridin mit Ferrocyankalium und Ferridcyankalium. Werden einige Tropfen einer Ferrocyankaliumlösung einer nicht allzu verdünnten Lösung von chlorwasserstoffsaurem Dipyridin zugesetzt, so entsteht ein blasser Niederschlag, welcher rasch unter gleichzeitiger Vermehrung seiner Menge schmutzig indigofarbig wird. War die richtige Concentration getroffen, so besteht der Niederschlag fast ganz aus sehr kleinen nadelförmigen, dunkel-indigofarbenen Krystallen. Dieselben lösen sich in siedendem Wasser unter Bildung einer sehr tief und ziemlich dunkel purpurfarbenen Lösung, und werden bei dem Erkalten wieder abgeschieden; aber wenn man die Lösung während einiger Zeit kocht, scheint die Verbindung einer Zersetzung zu unterliegen, denn die Flüssigkeit behält dann die rothe Farbe bei gewöhnlicher Temperatur, obgleich ein grofser Theil der Substanz noch in Krystallen ausgeschieden wird. Eine kalte gesättigte Lösung von Dipyridin in Wasser giebt mit Ferrocyankalium keinen Niederschlag, aber auf Zusatz von 1 oder 2 Tropfen Chlorwasserstoffsäure zu dem Gemische entsteht der dunkele

Niederschlag augenblicklich und wird derselbe in kleinen Krystallen abgeschieden. Der Niederschlag löst sich leicht in einem Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure. Wird Ferridcyankalium zu chlorwasserstoffsaurem Dipyridin gesetzt, so zeigt sich nicht sofortige Wirkung, aber bei längerem Stehen bekleidet sich die Wandung des Reagensrohres mit kleinen Prismen von schwefelgelber Farbe und starkem Glanze. Wird die Lösung gekocht, so nimmt sie eine dunkele Farbe an und theilweise Zersetzung findet statt.

Das im Wasserbade sorgfältig getrocknete Dipyridin ergab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel C_5H_5N, d. i. der des Pyridins selbst, entsprechen:

	berechnet		gefunden	
C_5	60	75,94	75,74	76,07
H_5	5	6,33	5,94	5,83
N	14	17,73	—	—
	79	100,00.		

Das Platindoppelsalz, welches als gelbes krystallinisches Pulver gefällt wird, ergab bei der Analyse die Zusammensetzung des Pyridin-Platindoppelsalzes, $(C_5H_5NHCl)_2PtCl_4$:

	berechnet		gefunden		
C_{10}	120	21,02		20,78	
H_{12}	12	2,10		2,48	
N_2	28	4,90		—	
Cl_6	213	37,30		—	
Pt	197,4	34,68	34,11	34,12	34,03
	570,4	100,00.			

Um die wahre Constitution der Base festzustellen, war es nöthig, die Dampfdichte derselben zu bestimmen, und da der Siedepunkt der Base oberhalb der Temperaturen liegt, die mittelst des Quecksilberthermometers gemessen werden können, war es nöthig, ein Bad von geschmolzenem Blei und ein Luftthermometer anzuwenden. Letzteres war ein

Ballon von derselben Gröfse, wie der den Dampf enthaltende; es ergab als Versuchstemperatur 414,4° C., und bei dieser wurde die Dampfdichte = 5,92 gefunden. Der Formel $C_{10}H_{10}N_2$ entspricht die theoretische Dampfdichte 5,46. Diese Uebereinstimmung ist eine so nahe, als nur unter den Versuchsumständen erwartet werden kann; der Beweis ist damit gegeben, dafs die Base durch die Vereinigung von zwei Moleculen Pyridin gebildet wird, und deshalb habe ich ihr die Bezeichnung Dipyridin beigelegt.

Dipyridinsalze. — Obgleich das Dipyridin keine sehr starke Basis ist, giebt es doch eine Anzahl von Salzen, welche gröfstentheils gut krystallisiren, wenn auch einige von ihnen nicht leicht von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten sind.

Chlorwasserstoffsaures Dipyridin. — Dieses Salz wird am Besten in der Art erhalten, dafs man einen geringen Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure zu einer wässerigen Lösung der Base setzt und zur Krystallisation abdampft; die Krystalle sind nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus Wasser hinlänglich rein für die Analyse. Sie sind flache Nadeln, leichtlöslich in Wasser, namentlich in heifsem, unlöslich in Aether. Das Salz ist sehr geneigt, Chlorwasserstoffsäure zurückzuhalten, und es ist rathsam, es für die Analyse auf 130° zu erhitzen. Der Chlorgehalt des Salzes wurde zu 30,93 pC. gefunden; 30,74 pC. berechnen sich für die Formel $C_{10}H_{10}N_2, 2HCl$.

Schwefelsaures Dipyridin. — Dipyridin wird in geringem Ueberschusse zu verdünnter Schwefelsäure gesetzt, und diese Flüssigkeit fast bis zur Trockne eingedampft; bei dem Erkalten scheiden sich Krystalle des schwefelsauren Salzes aus; dieselben werden mit Alkohol gewaschen, in welchem sie kaum löslich sind, und aus Wasser umkrystallisirt. Das Salz wird auf diese Art in nadelförmigen Krystallen erhalten, die in feuchter Luft zerfliefsen. Eine Bestimmung des Schwefel-

säuregehaltes in dem im leeren Raume über Schwefelsäure getrockneten Salze ergab 26,85 pC. SO_3. Diefs würde der Formel $C_{10}H_{10}N_2, H_2SO_4 + 2H_2O$ entsprechen, welche 27,39 pC. verlangt.

Salpetersaures Dipyridin wird erhalten durch Zusatz eines geringen Ueberschusses von Salpetersäure zu einer Lösung von Dipyridin, Eindampfen im Wasserbad und Umkrystallisiren. Es bildet blafsgelbe Nadeln, die in Wasser mäfsig löslich sind. Wird das Salz während einiger Zeit einer Temperatur von 100° ausgesetzt, so nimmt es eine Orangefarbe an, ohne dafs es sich dabei merklich zersetzt. In dem Salze wurden 41,81 pC. Kohlenstoff und 3,92 pC. Wasserstoff gefunden; nach der Formel $C_{10}H_{10}N_2, 2HNO_3$ berechnen sich 42,25 und 3,92 pC.

Zinkchlorid-Doppelsalz. — Dieses wird erhalten durch Zusatz von Dipyridin zu einem Gemische von Chlorwasserstoffsäure und Zinkchlorid und längeres Stehenlassen der Flüssigkeit, aus welcher sich dann kleine prismatische Krystalle ausscheiden. Die Bildung derselben wird wesentlich befördert durch Zusatz von Alkohol und Aether. Die Verbindung läfst sich auch aus dem Rohproduct erhalten, in welchem das Dipyridin mit der zugleich mit ihm überdestillirenden öligen Base gemischt ist. Zu diesem Ende hat man Zinkchlorid zusammen mit Chlorwasserstoffsäure und einem beträchtlichen Ueberschusse von Alkohol und Aether dem Rohproduct zuzusetzen, wo, namentlich bei Umrühren, das Zinkdoppelsalz sich ausscheidet, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden kann. Dieses Verfahren kann selbst zur Scheidung der zwei Basen angewendet werden. Das Doppelsalz bildet lange weifse Nadeln, die in ihrem achtfachen Gewichte Wasser löslich sind, weniger löslich in Alkohol und ganz unlöslich in Aether. Auf Zusatz eines Ueberschusses von Kalihydrat scheidet sich die reine Base

in kleinen Krystallen ab. Eine Bestimmung des Chlorgehaltes ergab diesen zu 38,90 pC.; nach der Formel $C_{10}H_{10}N_2, 2HCl + ZnCl_2$ berechnen sich 38,68 pC.

Doppelsalz mit salpetersaurem Silber. — Dieses Doppelsalz wird am Besten erhalten durch Mischen heifser Lösungen von chlorwasserstoffsaurem Dipyridin und salpetersaurem Silber, so dafs ein Ueberschufs von dem letzteren vorhanden sei, sofortiges Abfiltriren des ausgeschiedenen Chlorsilbers und Erkaltenlassen des Filtrates, wo das Doppelsalz sich in glänzenden, in Wasser nur wenig löslichen Nadeln ausscheidet. Diese Verbindung konnte nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden, aber ein Präparat ergab 35,09 pC. Silber, während die Formel $C_{10}H_{10}N_2, 2HNO_3 + 2AgNO_3$ 34,61 pC. erfordert.

Das *Platindoppelsalz* ist ein gelbes krystallinisches Pulver von sehr geringer Löslichkeit; seine Analyse ist bereits oben gegeben worden. — Das *Palladiumdoppelsalz* wird bei Mischung der chlorwasserstoffsauren Lösungen als ein orangefarbener Niederschlag erhalten.

Derivate des Pyridins.

Diäthylodipyridin. — Die Verbindungen dieser Base wurden in der gewöhnlichen Weise erhalten. Die Jodverbindung wird leicht in der Art dargestellt, dafs man wasserfreies Dipyridin mit Aethyljodür in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt. Die Einwirkung ist innerhalb einer halben Stunde vollendet. Die Verbindung wird in nadelförmigen Krystallen erhalten, welche glänzend und ganz farblos sind, wenn sie nicht der Luft ausgesetzt waren. Sie sind sehr leicht löslich in Wasser, viel weniger in Alkohol und in Aether. Ihre Zusammensetzung ergab sich der Formel $C_{10}H_{10}N_2(C_2H_5J)_2$ entsprechend :

	berechnet		gefunden
C_{14}	168	35,74	35,44
H_{20}	20	4,26	4,25
N_2	28	5,96	—
J_2	254	54,04	54,05
	470	100,00.	

Durch Erhitzen mit Chlorsilber und Wasser wurde diese Jodverbindung in die Chlorverbindung umgewandelt, und die letztere gab auf Zusatz von Platinchlorid das Platindoppelsalz in kleinen rothen Nadeln, welche nur sehr wenig löslich sind; in denselben wurden 31,12 pC. Platin gefunden, während sich nach der Formel $C_{10}H_{10}N_2(C_2H_5Cl)_2PtCl_4$ 30,44 pC. berechnen.

Die Base selbst, aus der Jodverbindung mittelst Silberoxyd frei gemacht, bildet eine stark alkalische Lösung, gewöhnlich von rother oder purpurner Färbung; bei dem Eindampfen läſst diese Lösung einen dunkel gefärbten unkrystallinischen Rückstand. Sie gehört offenbar zu der Classe der Ammoniumbasen, aber ich habe ihre Untersuchung nicht weiter verfolgt.

Dibromodipyridin. — Diese Base fällt auf Zusatz von Brom zu einer Lösung von chlorwasserstoffsaurem oder bromwasserstoffsaurem Dipyridin als ein weiſses Pulver nieder, welches unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, löslicher in heiſsem Alkohol ist, aus welcher letzteren Lösung bei dem Abkühlen derselben die Verbindung sich in abgeplatteten Nadeln ausscheidet. War zu viel Brom für die Darstellung angewendet worden, so sind diese Krystalle blaſsroth. Die Verbindung hat nur äuſserst schwache basische Eigenschaften und sie ist etwas unbeständig; denn bei dem Kochen mit Wasser oder mit Chlorwasserstoffsäure scheint die ursprüngliche Base mehr oder weniger vollständig wieder gebildet zu werden. In der Verbindung wurden 50,74 pC.

Brom und 37,56 pC. Kohlenstoff gefunden (die Wasserstoffbestimmung ging verloren); die Formel $C_{10}H_8Br_2N_2$ verlangt 50,87 pC. Brom und 37,97 pC. Kohlenstoff. — Das Platindoppelsalz dieser bromhaltigen Base konnte nicht in einem für die Analyse geeigneten Zustand erhalten werden. Nach dem Kochen mit Salzsäure und Zusatz von Platinchlorid wurde ein gelber Niederschlag erhalten, welcher bei einem Versuche 32,39 und bei einem anderen, wo das Kochen länger fortgesetzt wurde, 33,53 pC. Platin ergab. Das Dibromodipyridin-Doppelsalz verlangt 30,94, das Dipyridin-Doppelsalz 34,68 pC. Platin; so ist also kaum zu bezweifeln, dafs Dipyridin wieder gebildet war.

Die ölige Base.

Die ölige Base, aus welcher sich das Dipyridin in Krystallen ausschied, ist bis jetzt nur unvollkommen untersucht worden. Sie wurde durch Umdestilliren und Erkalten gereinigt, wobei sie noch eine kleine weitere Menge von Dipyridin gab, und diefs wurde so lange wiederholt, als sich noch Krystalle ausschieden. Die so erhaltene Base ist ein ziemlich dickflüssiges hellgelbes Oel, schwerer als Wasser, von eigenthümlichem, von dem des Dipyridins ganz verschiedenem Geruch. Sie ist unlöslich in Wasser, löst sich aber sehr leicht in Alkohol und in Aether. Sie siedet bei hoher Temperatur; bei rascher Destillation unterliegt sie theilweiser Zersetzung, wobei eine kleine Quantität eines Gemisches verschiedener Basen gebildet wird, welche stechend riechen und in geringer Menge in Wasser löslich sind. Wird jedoch die Destillation sehr vorsichtig bei einer unterhalb des Siedepunktes der öligen Base liegenden Temperatur vorgenommen, so geht sie unverändert über. Sie löst sich in Säuren und bildet Salze, welche indessen meistens nicht krystallisirbar sind und zu gummiartigen Massen eintrocknen.

Für die Analyse wurde die Base über Chlorcalcium getrocknet, destillirt und die erste Portion des Destillates beseitigt, welche Feuchtigkeit zurückhalten konnte. Die Analysen ergaben Zahlen, welche wiederum der Zusammensetzung des Pyridins entsprechen :

	berechnet		gefunden	
C_5	60	75,94	76,59	75,51
H_5	5	6,38	6,94	6,98
N	14	17,78	—	—
	79	100,00.		

Dafs der öligen Base diese Zusammensetzung zukommt, fand sich bei der Analyse eines in gewöhnlicher Weise dargestellten Platindoppelsalzes bestätigt. Dieses ergab 33,94 pC. Platin; nach der Formel $(C_5H_5NHCl)_2PtCl_4$ berechnen sich 34,68 pC.

Diese Base ist somit noch ein anderes Polymeres des ursprünglichen Pyridins, aber leider giebt es kein Mittel, für sie die Molecularconstitution zu bestimmen. Es ist unmöglich, ihre Dampfdichte zu ermitteln, weil sie bei ihrem Siedepunkt theilweiser Zersetzung unterliegt; und da ihre Salze nicht krystallisiren und vermuthlich alle, wie das Platindoppelsalz, denen des ursprünglichen Pyridins entsprechen, so ist keine Aussicht dafür, dafs man aus ihrer Untersuchung befriedigende Schlufsfolgerungen ziehen könne. Da keine experimentalen Anhaltspunkte für eine Entscheidung gegeben sind, kann man eine oder eine andere Vermuthung bezüglich der Constitution dieser Base aufstellen, und auf den ersten Anblick möchte es als das Vernünftigste erscheinen, die Base als das Product weiter gehender Polymerisation und als durch die Vereinigung von 3 oder 4 Moleculen des ursprünglichen Pyridins gebildet zu betrachten. Doch scheint ihr Siedepunkt, welcher mit Bestimmtheit niedriger als der des Dipyridins liegt, gegen diese Ansicht zu sprechen, und

bei Berücksichtigung der Eigenschaften dieser Base und ihrer Verbindungen bin ich geneigt zu glauben, dafs sie ein anderes Dipyridin ist und den mannigfaltigen jetzt bekannten Fällen von physikalischer Isomerie ein weiteres Beispiel hinzufügt. Da sich kein Mittel für die Feststellung der Constitution dieser Base ergab und die Eigenschaften ihrer Verbindungen dazu nicht ermunterten, habe ich die Untersuchung nicht weiter verfolgt.

Leichte Basen.

Ich habe in dem Anfange dieser Abhandlung angegeben, dafs bei der Darstellung des Dipyridins nach dem ersten der da beschriebenen Verfahren ein leichtes basisches Oel erhalten wurde, welches bei der Rectification des Rohproductes zuerst überging. Dieses Oel, welches in Wasser unlöslich ist, wurde gesammelt, getrocknet und rectificirt; es erwies sich hierbei als aus mehreren Basen bestehend. Das Destillat wurde in einzelnen Portionen aufgefangen und diese wurden analysirt; doch war die Quantität zu klein dafür, dafs ein systematisches Verfahren der Scheidung hätte versucht werden können. Die Resultate, welche durch die Verbrennung der Basen und durch die Bestimmung des Platingehaltes ihrer Platindoppelsalze erhalten wurden, scheinen zu zeigen, dafs hier eine Reihe von Basen gegeben ist, welche mit denen der Pyridinreihe isolog sind. Ich gebe hier die Resultate dieser Analysen (nur der Kohlenstoff- und der Wasserstoffgehalt wurden direct bestimmt) :

	I.	II.	III.
siedend zwischen	107,2 u. 115,5°	132,2 u. 143,3°	bei 143,8° ungef.
Kohlenstoff	75,51	75,36	76,18
Wasserstoff	8,46	8,71	8,13
Stickstoff	16,03	15,93	15,69
	100,00	100,00	100,00

	IV.	V.
siedend zwischen	141,7 u. 143,8°	143,8 u. 182,2°
Kohlenstoff	74,23	77,47
Wasserstoff	8,58	8,47
Stickstoff	17,19	14,06
	100,00	100,00.

Es ist wohl zu beachten, dafs alle die analysirten Substanzen offenbar Gemische waren, und die oben angegebenen Temperaturangaben nicht die wahren Siedepunkte anzeigen, sondern nur, bei welchen Thermometerständen die übergehenden Fractionen besonders aufgesammelt wurden. Man bemerkt, dafs alle diese Analysen einen beträchtlich höheren Wasserstoffgehalt ergeben, als der im Pyridin oder einem seiner Homologen enthaltene ist. Um diefs deutlicher hervortreten zu lassen, setze ich hierher die für Pyridin und für Picolin sowie für die je 2 At. Wasserstoff mehr enthaltenden Basen sich berechnende Zusammensetzung:

	C_5H_5N	C_6H_7N	C_5H_7N	C_6H_9N
Kohlenstoff	75,94	77,42	74,04	75,75
Wasserstoff	6,33	7,53	8,64	9,47
Stickstoff	17,73	15,05	17,32	14,78
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die oben mitgetheilten experimentalen Resultate sind offenbar unvereinbar mit den beiden ersten unter diesen Formeln, aber sie passen erträglich für ein Gemische von Substanzen, welche mehr Wasserstoff enthalten, und diefs findet auch Bestätigung durch mehrere Bestimmungen des Platingehaltes in Platindoppelsalzen, welche aus den hier besprochenen Basen dargestellt wurden. Es scheinen diese Resultate die Existenz einer Reihe von Basen anzuzeigen, welchen die allgemeine Formel $C_nH_{2n-3}N$ zukommt. Die weitere Untersuchung dieser Substanzen würde Interesse bieten, aber da dieselben nur in geringer Menge erhalten

werden und offenbar secundäre Producte der Einwirkung des Natriums auf Pyridin sind, so ist es kaum möglich, sie in einer hierfür zureichenden Quantität zu erhalten.

In dem Anfange dieser Abhandlung wurde einer schwarzen oder dunkelgrauen Substanz erwähnt, die bei dem zweiten Verfahren zur Darstellung des Dipyridins erhalten wurde. Diese Verbindung wurde erst gegen das Ende der Untersuchung erhalten, und ich habe keine Zeit gehabt, ihre Eigenschaften und Beziehungen ins Einzelne zu erforschen. Sie ist ein schwarzes amorphes Pulver, ganz unlöslich in Wasser. Der Luft ausgesetzt wird sie rasch zu einer Masse von Krystallen von reinem Dipyridin umgewandelt. Ich war zuerst geneigt, diese Substanz als eine Natriumverbindung des Dipyridins zu betrachten, aber ich fand bald, dafs diefs nicht zulässig sei und ihre Eigenschaften denen einer Wasserstoffverbindung dieser Base näher kommen; es ist wahrscheinlich, dafs ihre Formel sich zu $C_{10}H_{12}N_2$ ergeben wird, in welchem Falle die Verbindung in derselben Beziehung zu Dipyridin stehen würde, wie das Ammonium zu dem Ammoniak. Wäre diese Ansicht richtig, so würde es als wahrscheinlich zu erwarten sein, dafs die Verbindung bei Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wie ein Metall Wasserstoff entwickele. Um festzustellen, ob diefs der Fall sei, wurde eine gewisse Menge der Verbindung in ein mit Quecksilber abgesperrtes Gefäfs gebracht und Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt; aber das erwartete Resultat trat nicht ein, es wurde kein Wasserstoff entwickelt, sondern ein bräunlicher Niederschlag zeigte sich in der Flüssigkeit und das graue Pulver verschwand sofort. Es ist mir noch nicht möglich gewesen, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen, aber ich beabsichtige, ihn bei späterer Gelegenheit wieder aufzunehmen.

Zahlreiche Versuche wurden angestellt in der Hoffnung, auf diejenigen chemischen Vorgänge einiges Licht zu werfen, welche während des ersten Verfahrens zur Darstellung des Dipyridins statt haben; aber dieselben sind offenbar sehr complicirter Art, und einige der Producte müssen aus secundären Zersetzungen resultiren. Ich habe den Eindruck, dafs zuerst sich Natriumdipyridin, vermuthlich $C_{10}H_8Na_2N_2$, bilden müsse. In diesem Falle müfste während der Einwirkung Wasserstoff entwickelt werden, und diefs ist auch der Fall, wie durch einen directen Versuch nachgewiesen wurde; aber die Menge des freiwerdenden Wasserstoffs ist im Vergleiche zu der des verbrauchten Natriums sehr klein, so dafs, wenn Einwirkung in dieser Richtung statt hat, ein grofser Theil des Wasserstoffs innerhalb des Gemisches selbst in andere Verbindungen eingeführt werden mufs. Die bereits erwähnten leichten Basen könnten als solche Verbindungen betrachtet werden, wäre die Menge, in welcher sie sich bilden, nicht eine nur sehr kleine. Alles zusammengenommen bin ich zu der Ansicht geneigt, dafs bei dem ersten Verfahren eine Anzahl secundärer Reactionen zwischen sehr complicirt zusammengesetzten Substanzen statt hat, und dafs einige Modificationen des zweiten Verfahrens wohl erst zu einer Erklärung führen werden. Ich bin noch mit diesem Gegenstande beschäftigt und habe bereits ein Verfahren nahezu fertig, nach welchem einige Producte mit gröfserer Sicherheit und in beträchtlicherer Menge erhalten werden können, als nach jedem der in dieser Abhandlung beschriebenen; ich hoffe, dafs dieses neue Verfahren es mir ermöglichen wird, die Constitution und die Beziehungen dieser merkwürdigen Verbindungen einer eingehenderen Untersuchung zu unterwerfen.

Ueber die weiſse Chinarinde von Payta;

von *O. Hesse.*

Ich habe vor einigen Monaten von der Firma Friedr. Jobst in Stuttgart eine weiſse Chinarinde von Payta, dem bedeutendsten Handelsplatz im Norden von Peru, zur Bestimmung eines etwaigen Chiningehaltes bekommen und bei dieser Untersuchung gefunden, daſs die betreffende Rinde zwar basische Substanzen enthalte, daſs aber dieselben von den bekannten Chinaalkaloïden wesentlich verschieden seien. Diese Rinde ist einer flachen Calisaya, wenn man von deren Farbe absieht, ziemlich ähnlich, aber sie verdient gleichwohl nicht die Bezeichnung „Chinarinde“, da sie, nach ihrem anatomischen Bau zu urtheilen, ganz bestimmt von keiner Cinchonee abstammt. Vielleicht ist diese Rinde mit der Quina blanca von Mutis identisch, welche Berg von einer Ladenbergia-Species abzuleiten versuchte. Sie besteht, wie auch jene Rinde, nur aus der Bastschichte, die von grünlichgelben Zellen gebildet wird, zwischen welchen ein weiſses Pulver in groſser Menge abgelagert ist, bildet bis zu 1 Fuſs lange, 2 Zoll breite und 2 bis 3 Linien dicke Platten, bricht kurzfaserig splitterig und besitzt eine so geringe Härte, daſs ihre Zellen leicht durch den Druck mit dem Fingernagel von einander getrennt werden können.

Ammoniak färbt die Rinde grünlichgelb. Salzsäure löst das zwischen den Zellen eingestreute weiſse Mehl ziemlich leicht auf, namentlich beim Erwärmen, und färbt gleichzeitig die Bastzellen dunkelgelb. Wird die saure Lösung mit Ammoniak übersättigt oder auch nur mit einer hinreichenden Menge essigsauren Natrons versetzt, so entsteht ein reichlicher weiſser flockiger Niederschlag von oxalsaurem Kalk, welcher vermuthlich das Blanchinin von Mill ist. Alkohol

erzeugt im Filtrat hiervon einen weifsen amorphen Niederschlag, welcher sich in kochendem Wasser löst und bei dessen Erkalten eine kleisterartige Masse entstehen läfst. Auch wenn man die Rinde mit wenig kochendem Wasser behandelt, wird ein solcher Kleister erhalten, der in keiner Weise von dem gewöhnlichen Stärkekleister zu unterscheiden ist. Der Stärkemehlgehalt der Rinde ist so bedeutend, dafs sich dieselbe vortheilhaft zur Weingeistbereitung verwenden lassen wird, zumal da die Rinde keine Stoffe enthält, die bei der Destillation mit übergehen. Beide Stoffe, das Stärkemehl und das Kalkoxalat, bedingen der Rinde Farbe, die nicht durch einen Humuskörper, etwa Chinaroth, beeinträchtigt wird, da sich keine Gerbsäure vorfindet, die unter dem Einflusse von Luft braune Zersetzungsproducte liefert. Indefs ist in dem alkoholischen Auszug der Rinde eine Substanz enthalten, welche mit Eisenchlorid eine intensiv dunkelblaue Färbung resp. einen dunkelblauen Niederschlag giebt, mit Bleizucker einen gelben amorphen Niederschlag liefert, aber nicht von Leimlösung gefällt wird.

Alkohol entzieht der Rinde aufser dieser Substanz auch die bitterschmeckenden Stoffe, und wird derselbe verjagt, der Rückstand mit Soda angerührt und mit Aether extrahirt, so nimmt der letztere aus der Masse die Alkaloïde, sowie geringe Mengen färbender Materie auf, wovon die Basen leicht durch Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure für sich gewonnen werden können. Die saure Lösung ist meist schwach roth gefärbt, aber durch Behandlung mit etwas Thierkohle wird sie farblos erhalten. Zur erwärmten Lösung bringt man alsdann so viel Ammoniak, dafs blaues Lackmuspapier noch schwach roth gefärbt wird, läfst die Lösung wieder erkalten und fügt so viel Jodkaliumsolution hinzu, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Der weifse amorphe Niederschlag wird bald dicht, krystallinisch, aber auch gelb.

Nach 24 Stunden etwa ist die Ausscheidung des neuen Salzes als beendet zu betrachten; dann verreibt man dasselbe nach Beseitigung der Mutterlauge mit Wasser und Soda und schüttelt die Masse mit Aether aus. Nachdem die Aetherlösung noch mit etwas Wasser gewaschen worden ist, scheidet sie bei ihrer spontanen Verdunstung das neue Alkaloïd, das ich Paytin nenne, in hübschen farblosen Krystallen ab. Man kann aber auch das Alkaloïd in anderer Weise in Krystallen erhalten, nämlich in der Art, dafs man die ätherische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und die saure Lösung nach Entfernung des Aethers mit Ammoniak fällt. Man erhält so einen weifsen flockigen amorphen Niederschlag, der bald krystallinisch wird, während sich gleichzeitig aus der darüberstehenden basischen Lösung lange Krystallnadeln absetzen. Aus Alkohol endlich scheidet sich das Alkaloïd in schönen farblosen Krystallen von der Combination $0P.\infty P.\infty\bar{P}\infty$ mit untergeordnetem $m\breve{P}\infty$ aus. In allen diesen Fällen wird das Paytin von der Zusammensetzung $C_{21}H_{24}N_2O + H_2O$ erhalten, wovon das Wasser durch Erwärmen der Krystalle entfernt werden kann.

Es gaben von der bei 130 bis 140° C. getrockneten Substanz :

I. Aus Aether krystallisirt :
0,266 Grm. 0,766 CO_2 und 0,1755 H_2O; 0,236 Grm. 0,020772 N.

II. Aus Wasser krystallisirt :
0,206 Grm. 0,5945 CO_2 und 0,1425 H_2O.

Daraus ergiebt sich also die Formel $C_{21}H_{24}N_2O$, welche

	verlangt		gefunden	
			I.	II.
C_{21}	252	78,75	78,53	78,70
H_{24}	24	7,50	7,33	7,68
N_2	28	8,75	8,80	—
O	16	5,00	—	—
	320	100,00.		

Für die lufttrockene Substanz wurde der Krystallwassergehalt mit folgendem Resultat ermittelt :

I. Aus Wasser krystallisirt :
0,5215 Grm. verloren bei 120° C. 0,0275 H_2O.

II. Aus Alkohol krystallisirt :
0,4495 Grm. verloren bei 130° C. 0,0230 H_2O.

III. Aus Aether krystallisirt :
1,121 Grm. verloren bei 130° C. 0,061 H_2O.

$C_{21}H_{24}N_2O + H_2O$		Versuch I.	II.	III.
H_2O	5,32	5,27	5,13	5,44.

Das Krystallwasser wird von den einzelnen Formen ungleich festgebunden. So entlassen die aus Wasser erhaltenen Prismen nahezu die Hälfte Wasser bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator, während die aus Aether erhaltenen Krystalle nicht den geringsten Verlust beim Aufbewahren im Exsiccator erleiden und selbst bei 120° das Wasser äufserst schwer abgeben.

Bei 156° C. schmilzt das Paytin zu einer farblosen Masse, die beim Erkalten amorph erstarrt. Wird es höher erhitzt, so destillirt eine ölige Flüssigkeit ab, während Kohle zurückbleibt. Natronkalk läfst aus dem Paytin beim Erwärmen einen neuen Körper, das Païton, entstehen, der stickstofffrei ist und in schönen farblosen Blättchen und Nadeln sublimirt, sich leicht in Aether und Alkohol löst und aus beiden Lösungsmitteln wieder in Krystallen zu erhalten ist. Wasser scheidet das Païton aus der alkoholischen Lösung in weifsen, anscheinend amorphen Flocken ab. Das Païton verhält sich zu verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure, Kalilauge und zu Wasser indifferent.

Das Paytin löst sich wenig in Kalilauge, Ammoniak und Wasser, dagegen sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzin, Petroleumäther und Chloroform. Die alkoholische Lösung des Paytins bläut rothes Lackmuspapier. Das Alkaloïd schmeckt zwar ziemlich bitter, aber sein Genufs scheint sonst keine unangenehmen Folgen zu haben. Sicherlich ist es nicht

giftig, da an Kaninchen, die damit behandelt wurden, nicht im Geringsten Symptome einer Vergiftung sich zeigten.

Mit dem Paytin erzielt man eine Reihe hübscher Farbenreactionen, so dafs dieses Alkaloïd leicht von anderen Substanzen unterschieden werden kann. So giebt Platinchlorid mit dem Chlorhydrat einen dunkelgelben, sehr veränderlichen Niederschlag, der sich beim Erwärmen in Salzsäure mit braunrother Farbe löst, die aber bald in Blau übergeht, während gleichzeitig ein indigoblauer Niederschlag entsteht. Goldchlorid giebt in der Lösung des salzsauren Paytins eine purpurrothe Färbung und einen solchen Niederschlag, Chlorkalklösung bei vorsichtigem Zusetzen zur sauren Lösung erst eine dunkelrothe, dann blaue Färbung. Aber die letztere Färbung verschwindet fast augenblicklich; die Lösung wird blafsgelb und nun scheidet sich aus der sauren Lösung ein weifser amorpher Körper ab, welcher vermuthlich zu dem oben erwähnten Païton in naher Beziehung steht. Concentrirte Salpetersäure löst das Paytin fast farblos, aber die Lösung wird bald granatroth und endlich gelb. Mit Eisenchlorid sowie mit concentrirter Schwefelsäure giebt das Paytin keine bemerkenswerthen Reactionen.

Das Paytin geht mit verdünnten Säuren salzartige Verbindungen ein, von denen das *salzsaure Paytin* als die wichtigste zu bezeichnen ist. Dieses Salz wird erhalten, wenn man die alkoholische Lösung der Base schwach mit Salzsäure übersättigt und dann dieselbe langsam verdunstet, zweckmäfsiger jedoch, wenn man die wässerige essigsaure Lösung des Paytins mit Kochsalz sättigt, wodurch das Chlorhydrat in Krystallen ausfällt und das durch Umkrystallisiren aus wenig kochendem Wasser leicht rein erhalten werden kann. Es bildet farblose Prismen, die kein Krystallwasser enthalten und sich bei 15° C. in 16,6 Theilen Wasser lösen.

Auch löst es sich leicht in Alkohol, dagegen nicht in Aether. Seine Lösung färbt sich mit der Zeit schwach roth.

0,470 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0,1855 AgCl.

0,7335 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz lieferten 0,2930 AgCl.

$C_{21}H_{24}N_2O$, HCl		Versuche
Cl	9,95	9,76 u. 9,88.

Salzsaures Paytin-Platinchlorid ist ein dunkelgelber amorpher Niederschlag, den Platinsolution in der *kalten* wässerigen Lösung des Chlorhydrates erzeugt. Der Niederschlag mufs sogleich abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen werden, will man ihn von unveränderter Zusammensetzung haben.

0,2135 Grm. bei 110° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0,040 Pt.

$C_{21}H_{24}N_2O$, HCl + $PtCl_2$		Versuch
Pt	18,75	18,73.

Salzsaures Paytin-Quecksilberchlorid ist ein gelbliches amorphes Pulver.

Jodwasserstoffsaures Paytin krystallisirt in weifsen Prismen, die sich erheblich in kaltem und ganz besonders leicht in heifsem Wasser lösen, aber nahezu unlöslich in Jodkaliumsolution sind.

Salpetersaures Paytin ist nur durch Doppelzersetzung von Chlorhydrat und Silbernitrat darzustellen und krystallisirt in farblosen Nadeln.

Schwefelsaures und *oxalsaures Paytin* sind beide in Wasser leicht löslich und wie es scheint nicht krystallisirbar.

Chromsaures Paytin ist ein gelber amorpher, sehr veränderlicher Niederschlag, der sich in Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe löst.

Pikrinsaures Paytin endlich wird in schön gelben amorphen Flocken erhalten, die sich in heifsem Wasser namhaft lösen.

Das Paytin wird in der weifsen China von einem zweiten Alkaloïd begleitet, das von Jodkaliumsolution nicht gefällt wird, amorph ist und mit Säuren anscheinend keine krystallisirbaren Verbindungen eingeht. Da es bezüglich seiner übrigen Eigenschaften mit dem Paytin übereinkommt, so dürfte die Vermuthung gerechtfertigt erscheinen, dafs dasselbe in der gleichen Beziehung zum Paytin stehe wie das Cinchonicin zum Cinchonin, dafs es also nichts weiter wäre als amorphes Paytin. Während die Rinde nahezu 2,5 pC. Paytin enthält, enthält sie von dem amorphen Alkaloïd nur Spuren, so dafs ich nicht in der Lage war, dasselbe genügend zu untersuchen, und auch auf die Untersuchung dieser amorphen Substanz verzichte, wenn es der oben genannten Firma gelingen sollte, gröfsere Mengen von dieser interessanten Rinde zu erhalten.

Feuerbach bei Stuttgart, den 6. Februar 1870.

Ueber Monobromtoluol und über die Ableitung isomerer Amidobasen aus einem Kohlenwasserstoffe;

von *H. Hübner* und *O. Wallach.*

Wir theilen hier einen unfertigen Abschnitt einer gröfseren, bereits durch vorläufige Mittheilungen *) theilweise veröffentlichten Abhandlung mit. Da derselbe Gegenstand später auch von anderer Seite **) zu untersuchen begonnen

*) Zeitschrift für Chemie V, 22, 93, 138, 499, 530.

**) Compt. rend. LXVIII, 824; LXIX, 475 oder Zeitschrift f. Chemie V, 319 u. 636.

ist, so verlassen wir ihn und veröffentlichen hier diesen Theil, weil durch ihn das Hauptziel unserer Aufgabe erreicht wird. Die Abhandlung liefert den Nachweis, dafs man mindestens *ein* neues — mit dem bekannten isomeres — Toluidin, nicht aber das schon bekannte Toluidin selbst, auf dem hier eingeschlagenen Weg aus Toluol erhalten kann. Die Untersuchung hätte längst beendet sein können, wären nicht in ihrem Verlauf immer neue Schwierigkeiten durch das Auftreten isomerer Verbindungen entstanden.

In nächster Zeit werden wir auf die Bildung der isomeren Sulfhydrate genauer eingehen, um zu zeigen, wie äufserst viele isomere Verbindungen häufig neben einander auftreten können.

Zunächst müssen wir aber zeigen, dafs das bisher stets verwendete Bromtoluol ein Gemisch isomerer Verbindungen ist.

I. *Krystallisirtes Bromtoluol*, C_7H_7Br. — Bei unseren Versuchen über die Ableitung isomerer Sulfhydrate vom Toluol bemerkten wir, wenn Bromtoluol mit rauchender Schwefelsäure behandelt worden war, an dem von der Schwefelsäure nicht aufgenommenen Antheil ein bei geringer Abkühlung leicht erfolgendes Erstarren. Die so erhaltene Krystallmasse wurde bei gewöhnlicher Zimmerwärme nicht wieder flüssig, sondern schmolz erst bei 28 bis 29° C. Da bei dieser Behandlung möglicherweise das Bromtoluol durch die Schwefelsäure umgewandelt worden sein konnte, so kühlten wir sowohl mit alkoholischem Schwefelkalium *) von etwas beigemengtem Benzylbromid befreites, als auch nur durch Destillation gereinigtes Bromtoluol so weit ab, dafs es zu einer aus grofsen Tafeln zusammengesetzten farblosen Kry-

*) Es ist nicht nöthig, diese Verbindung selbst zu verwenden; man braucht nur das Bromtoluol mit etwas festem Kali, Alkohol und Schwefelblumen zu erwärmen und zu schütteln.

stallmasse erstarrte. Diese Krystallkuchen schmolzen aber stets in kurzer Zeit in der Zimmerwärme.

Darauf wurde dieses Bromtoluol destillirt und die bei 178 bis 179°, die genau bei 181° und die bei 182° siedenden, vollständig getrockneten Mengen von ungefähr je 40 Grm. ebenfalls abgekühlt. Die so erhaltenen Krystallkuchen schmolzen sämmtlich wieder in der Zimmerwärme, am Wenigsten leicht die höchst siedenden Theile, in denen sich lange Zeit Krystallblätter erhielten. Alle diese aus den verschiedenen Bromtoluolmengen abgeschiedenen Krystalle blieben aber unverändert, wenn man sie aus der abgekühlten, mit Flüssigkeit getränkten Krystallmasse herausnahm und auf Papier trocknete. Sie zeigten dann alle den Schmelzpunkt von 28 bis 29° und erstarrten sehr leicht unter 28°, besonders bei Berührung mit einem zurückbehaltenen Krystall dieser Verbindung. — Hieraus geht hervor, dafs in dem so oft verwendeten und analysirten Bromtoluol eine bei gewöhnlicher Wärme krystallisirende Verbindung vorhanden ist.

Aus dem rohen Bromtoluol gröfsere Mengen der darin enthaltenen festen Verbindung durch starke Abkühlung abzuscheiden, zeigte sich, wenigstens im Sommer, nicht vortheilhaft. Beim Abpressen der Krystallkuchen zwischen Papier geht ein sehr grofser Theil durch das Schmelzen und Lösen der Krystalle in dem flüssigen Theil verloren, und ein an krystallisirter Verbindung nicht mehr sehr reiches flüssiges Bromtoluol erstarrt selbst durch starke Kälte nicht.

Schnell und leidlich vortheilhaft erhält man grofse Mengen des festen Bromtoluols durch Schütteln der flüssigen Masse mit dem halben Volumen rauchender Schwefelsäure in der Kälte oder bei geringer Erwärmung, um unter geringer Erhöhung des Verlustes die Reinigung zu beschleunigen. Nach einiger Zeit scheiden sich auf der Schwefelsäure beim

Erkalten feste Krystallmassen ab, die durch Waschen mit Wasser als leicht erstarrendes Oel erhalten werden.

Bei der Destillation krystallisirt das bei 181° übergehende Bromtoluol in der kalten Vorlage sofort. Die Krystalle bleiben in der Zimmerwärme vollständig fest. Durch die Handwärme schmelzen sie unter Verbreitung beträchtlicher Kälte und bleiben trotz Abkühlung sehr lange flüssig, wie es scheint wegen Abgabe von Wärme. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 28,5°. Wasser hat auf die Krystallisationsfähigkeit keinen Einflufs. Die Krystalle gehören dem rhombischen System an und besitzen grofse Härte.

0,6209 Grm. derselben gaben 0,2402 H_2O = 0,0266 H, und 1,1293 CO_2 = 0,30799 C.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	49,12	49,60
H_7	7	4,09	4,28
Br	80	46,79	—
	171	100,00.	

Als wir zwei Theile des rohen flüssigen Bromtoluols, von denen der eine bei 180°, der zweite bei 183° siedete und welche beide in einer Kältemischung keine Krystalle absetzten, zugleich mit einem dritten Theil des bei 28,5° schmelzenden Bromtoluols neben einander durch Chromsäure oxydirten, erhielten wir in allen drei Fällen grofse Mengen einer über 230° schmelzenden Säure, die also wesentlich *Parabrombenzoësäure* war, der nur eine geringe Menge von möglicherweise entstandener Bromsalyl- oder Brombenzoësäure beigemengt sein konnte.

Bis jetzt ist es uns nicht gelungen, die Beimischung, welche das feste Bromtoluol flüssig erhält, abzuscheiden.

Da das flüssige Bromtoluol leichter von Schwefelsäure aufgenommen zu werden schien als das feste, so versuchten wir folgenden Weg zu seiner Darstellung. Es waren grofse

Mengen Bromtoluolsulfosäure, die beim Schütteln des rohen Bromtoluols mit Schwefelsäure erhalten wurden, in das Kalksalz übergeführt worden; wir hofften nun durch trockene Destillation des Salzes mit Kalkhydrat vorherrschend das flüssige Bromtoluol wieder gewinnen zu können. Die Zersetzung sollte gemäfs der Gleichung :

$$(C_7H_6BrSO_3)_2Ca + Ca(OH)_2 = (C_7H_7Br)_2 + 2\,CaSO_4$$

verlaufen. Wir erhielten aber nur eine geringe Menge brenzlicher Oele.

Das hier beschriebene, nun wohl gekennzeichnete Bromtoluol diente uns zur Darstellung isomerer Verbindungen.

Wir beabsichtigen, zu zeigen, dafs man aus dem krystallisirten Bromtoluol mit dem bekannten festen Toluidin isomere Verbindungen darstellen kann, genau in derselben Art, wie es gelungen ist, aus Brombenzoësäure mit der Amidobenzoësäure isomere Verbindungen zu erhalten.

Die Versuche werden hier durch den Umstand verdunkelt, dafs die Nitrirung des Toluols schon unmittelbar zu isomeren Nitroverbindungen führt, während die Benzoësäure mit rauchender Salpetersäure unter gewöhnlichen Umständen nur Nitrobenzoësäure liefert, die höchstens vielleicht mit geringen Mengen isomerer Verbindungen gemengt ist.

Da nun unser Ausgangspunkt, das krystallisirte Bromtoluol, wie wir zeigten, bei der Oxydation Parabrombenzoësäure giebt und das krystallisirte Nitrotoluol (Schmelzp. 54°) [aus welchem das feste Paratoluidin (Schmelzp. 45°) entsteht] bei gleicher Behandlung Paranitrobenzoësäure, und in diesen zwei Säuren aller Wahrscheinlichkeit nach das Brom und die Nitrogruppe an derselben Stelle stehen : so darf man, wenn unsere Voraussetzungen richtig sind, unter allen Umständen aus dem krystallisirten Bromtoluol *kein* Paratoluidin erhalten können. Bei diesen Betrachtungen mufs vorausgesetzt werden, dafs, wenn im Toluol ein Wasserstoffatom vertreten

wird, dadurch das, nach den üblichen Formeln, zum Methyl gleichgestellte Wasserstoffatom für eine gleichartige Vertretung unzugänglich wird.

Wir werden durch ein sehr gut krystallisirtes Acettoluidin zeigen, dafs wirklich ein mit dem Paratoluidin isomeres Toluidin entsteht.

Ferner mufs hier bemerkt werden, dafs inzwischen durch die schönen Untersuchungen von Beilstein und seinen Schülern nachgewiesen worden ist, dafs man fast bei jedem Schritt der Umwandlung des Toluols in Toluidine mehrere isomere Verbindungen erhält.

Ehe wir zur Beschreibung des neuen Acettoluidins übergehen, geben wir kurz die Darstellung und Beschreibung des Gemisches von Bromtoluidinen. Wir haben diese Toluidine nicht gründlich getrennt, da wir diese Arbeit nicht weiter verfolgen wollen, glauben aber reine Salze derselben erhalten zu haben, weil diese leicht sehr schöne Krystalle bilden.

Bromnitrotoluole, $C_6H_3(NO_2)Br . CH_3$. — Flüssiges Bromtoluol wurde in kleinen Mengen in rauchende Salpetersäure eingetragen. Giefst man nach der sehr heftigen Einwirkung die klare Flüssigkeit in eine grofse Menge kalten Wassers, so scheidet sich das Bromnitrotoluol als schweres rothgelbes Oel am Boden des Gefäfses ab. Der Siedepunkt desselben liegt bei 255 bis 256°.

0,5683 Grm. der Verbindung gaben 0,1670 H_2O = 0,01855 H = 3,26 pC., und 0,8115 CO_2 = 0,2213 C = 38,94 pC.

$C_7H_6BrNO_2$ verlangt 38,88 pC. C und 2,77 pC. H.

Die Flüssigkeit bestand also nur aus isomeren Verbindungen.

Monobromtoluidine, $C_6H_3Br . CH_3 . NH_2$. — Die Basen entstehen mit der gröfsten Heftigkeit, wenn Bromnitrotoluol mit Wasserstoff aus Zinn und Salzsäure behandelt wird.. Da die

Einwirkung sehr heftig ist, so verwendet man zweckmäfsig eine Tröpfelröhre *), um das Bromnitrotoluol auf das Zinn und die Salzsäure fliefsen zu lassen.

Um ferner die Basen abzuscheiden, versetzt man die salzsaure Lösung mit Natronhydrat im Ueberschufs. Alles Zinn fällt dann als Hydrat aus und bildet einen so dicken Brei, dafs man stark mit Wasser verdünnen mufs, damit die Basen durch Destillation des Breies in einer kupfernen Blase ohne Aufschäumen übergetrieben werden können. Das so erhaltene, mit Kali getrocknete Basengemisch erstarrt bei gewöhnlicher Wärme zu zarten Blättchen, die ungefähr bei 30 bis 31° schmelzen und unter theilweiser Zersetzung bei 253 bis 257° sieden.

0,2235 Grm. der Verbindung gaben, wochenlang mit Natriumamalgam in verdünntem Alkohol behandelt, 0,2270 AgBr = 0,0959 Br = 43,22 pC.

0,7317 Grm. gaben 1,2172 CO_2 = 0,3320 C = 45,37 pC., und 0,2915 H_2O = 0,0324 H = 4,43 pC.

0,4335 Grm. gaben 27,7^{cc} N bei 13° und 747^{mm} Druck, d. i. 0,0321067 Grm. N = 7,41 pC. N.

$C_6H_3Br . CH_3 . NH_2$ verlangt 45,16 pC. C, 4,30 pC. H, 7,53 pC. N und 43,22 pC. Br.

Also hatten wir es wieder nur mit isomeren Verbindungen zu thun.

Ein wasserfreies *schwefelsaures Bromtoluidin*, $(C_6H_3Br . NH_2 . CH_3)_2SO_4H_2$, krystallisirte aus der Lösung der Basis in sehr verdünnter Schwefelsäure leicht in farblosen schönen Blättchen.

0,7465 Grm. derselben gaben 0,3685 $BaSO_4$ = 0,05061 S = 6,78 pC. Die Formel verlangt 6,81 pC. S.

*) Eine solche Tröpfelröhre besteht aus einer in ein Haarröhrchen ausgezogenen weiten Röhre, deren anderes Ende durch einen Stopfen verschlossen werden kann. Diese Röhren sind sehr geeignet, um Brom auf Kohlenwasserstoffe einwirken zu lassen.

Ein *salpetersaures Salz*, $C_6H_3Br . NH_2 . CH_3 . NO_3H$, wird beim Hinzufügen von verdünnter Salpetersäure zu der freien Basis in feinen seidenglänzenden Krystallen erhalten, die sich aus verdünnten Lösungen als grofse Tafeln des rhombischen Systems absetzen.

0,3453 Grm. gaben 0,2550 AgBr = 0,10851 Br = 31,41 pC. Die Formel verlangt 32,13 pC. Br.

Ein *salzsaures Salz*, $C_6H_3Br . NH_2 . CH_3 . HCl$, bildet farblose grofse Tafeln, die sich wie alle beschriebenen Salze am Licht leicht rosa färben. Zwischen Uhrgläsern verflüchtigt setzt sich das Salz in schneeweifsen Blättchen ab. Das Salz ist ausnehmend zersetzlich und giebt schon beim Trocknen und Erhitzen seiner Lösung Salzsäure ab.

0,8001 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben 0,4766 AgCl = 0,1178 Cl = 14,72 pC. Die Formel verlangt 15,95 pC. Cl.

Ein oxalsaures Salz bildet farblose Nadeln; ein weinsaures Salz sehr schwer lösliche Nadeln. Eine Acetylverbindung aus der Basis und Chloracetyl bereitet setzt sich aus verdünntem Alkohol in langen zugespitzten Nadeln ab. Eine Diazoverbindung der Base kann man in röthlichen Flocken aus dem salzsauren Salz und salpetrigsaurem Kalium erhalten.

Toluidine. — Die Bromtoluidine wurden durch sehr anhaltendes Schütteln mit Natriumamalgam und verdünntem Alkohol in Toluidine übergeführt. Die Abscheidung aus der alkoholischen Natronlösung bewerkstelligte man dadurch, dafs man die Flüssigkeit mit Schwefelsäure ansäuerte und den Alkohol abdestillirte, dann die Masse mit einem Ueberschufs von Natronlauge versetzte und die Toluidine mit Wasserdämpfen abdestillirte. Das Toluidin geht dann in wasserhellen, leicht beweglichen Tropfen über. Mit Kali getrocknet bildet diese Base oder diefs Gemisch von Basen eine noch nicht bei -21^0 erstarrende Flüssigkeit. Gegen Licht und Wärme ist das Gemisch wenig empfindlich. Es siedet bei

196 bis 198°. In Alkohol und Aether löst es sich mit grofser Leichtigkeit, auch in Wasser ist es löslich. Seine Dämpfe bläuen rothes Lackmuspapier schwach. Sein spec. Gewicht ist etwas gröfser, als das des Wassers. Mit Säuren bilden die Basen gut krystallisirende Salze. Sämmtliche Salze verflüchtigen oder zersetzen sich schon bei gewöhnlicher Wärme in geringer Menge. Die Salze sind sehr löslich.

0,3293 Grm. des Gemisches gaben 0,9460 CO_2 = 0,25800 C = 78,35 pC., und 0,2544 H_2O = 0,02826 H = 8,58 pC.

0,3852 Grm. gaben 44^{cc} N bei 11° und $732,5^{mm}$ Druck, d. i. 0,05046 Grm. N = 13,10 pC.

Die Formel C_7H_9N verlangt 78,51 pC. C, 8,41 pC. H und 13,08 pC. N.

Ein *schwefelsaures Toluidin*, $(C_6H_4NH_2 . CH_3)_2SO_4H_2$, entsteht aus der Basis und verdünnter Schwefelsäure und bildet ungemein lösliche Nadeln. Versetzt man die ätherische Lösung der Base mit einigen Tropfen Schwefelsäure, so fällt das Salz als weifser Niederschlag aus.

0,1188 Grm. gaben 0,0932 $BaSO_4$ = 0,0128 S = 10,77 pC. Die Formel verlangt 10,26 pC. S.

Das salpetersaure Salz bildet farblose Blättchen, das salzsaure Salz sehr lösliche Nadeln; das oxalsaure Salz krystallisirt in gut ausgebildeten Nadeln, es ist ziemlich schwer löslich und verwittert über Schwefelsäure.

Die Base oder das vielleicht auch hier entstandene Basengemisch aus krystallisirtem Bromtoluol verhielt sich eben so wie das eben beschriebene Gemisch.

Aus den Toluidinen aus krystallisirtem Bromtoluol wurde eine Acetylverbindung dargestellt. Werden die Basen mit Chloracetyl übergossen, so erfolgt eine sehr heftige Einwirkung. Die entstandene weifse Masse kann leicht mit wenig Wasser und Ammoniak vollständig ausgewaschen und aus heifsem verdünntem Alkohol oder Wasser umkrystallisirt werden.

Diefs *Acettoluidin*, $C_6H_4 . CH_3(NH . C_2H_3O)$, bildet wiederholt umkrystallisirt lange farblose Nadeln von der Gestalt eines Weberschiffs, die bei 105 bis 106° zu einer klaren, leicht erstarrenden Flüssigkeit schmelzen. Die Verbindung ist in Alkohol und Aether leicht, schwer in Wasser löslich.

0,1171 Grm. derselben gaben 0,3142 CO_2 und 0,0812 H_2O, d. h. 0,085689 C = 73,16 pC. und 0,00902 H = 7,7 pC. H.

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	72,48	73,16
H_{11}	11	7,38	7,7
N	14	9,40	—
O	16	10,74	—
	149	100,00.	

Diefs Acettoluidin beweist vollständig die Entstehung eines — mit dem gewöhnlichen Toluidin (Paratoluidin : Siedep. 200°, Schmelzp. 45°) — *isomeren Toluidins* (Metatoluidin).

Das Paratoluidin giebt ein Paracettoluidin, das bei 147° schmilzt. Das neue Metacettoluidin gehört zu dem flüssigen β Toluidin (Metatoluidin : Siedep. 199°), dessen Acetverbindung nach Beilstein's Angaben bei 102 bis 103° schmilzt. Der geringe Unterschied im Schmelzpunkt zwischen unserem und dem Metacettoluidin von Beilstein mufs auf thermometrische Ungenauigkeiten zurückgeführt werden, da es nach unseren jetzigen Erfahrungen nur drei isomere Acettoluidine geben kann und das dritte noch nicht erwähnte Orthoacettoluidin schon bei 65 bis 65,5° schmilzt.

Orthoacettoluidin	Metacettoluidin	Paracettoluidin
65-65,5°	102-103° (Beilstein u. Kuhlberg)	147° *)
—	105-106 (Hübner u. Wallach).	—

*) Nimmt man die Schmelzpunkte zu 65, 106 und 147° an, so ist der Schmelzpunktsunterschied stets 41°.

Bedenkt man ferner, dafs das Paracettoluidin viel schwerer löslich ist, als das Metacettoluidin, so ist es klar, dafs wir das erstere bei Abscheidung der schwerlöslichsten Acetverbindung durch Krystallisation aus Wasser hauptsächlich hätten erhalten müssen, wenn es dagewesen wäre. Da wir aber nur die beschriebenen schön ausgebildeten Nadeln erhalten haben, so ist damit mindestens höchst wahrscheinlich geworden, dafs das gewöhnliche krystallisirte Paratoluidin auf dem beschriebenen Weg nicht entsteht.

Göttingen, im Januar 1870.

Ueber einige Naphtalinderivate, die sich den Chinonen anreihen;

von *C. Graebe* und *E. Ludwig* *).

Aus dem Biamidonaphtol haben Martius und Griefs **) vor einigen Jahren eine Reihe gefärbter Körper dargestellt, und das letzte Glied derselben, welches die Zusammensetzung $C_{10}H_6O_3$ hat, als eine dem Alizarin isomere Verbindung (gemäfs der damals für diesen Farbstoff allgemein angenommenen Formel) beschrieben. In einer Abhandlung über das Naphtalin ***) hat der Eine von uns darauf hingewiesen, dafs man diese Säure wahrscheinlich als ein Chinonderivat, wie die Chlornaphtalinsäure †), zu betrachten und als Oxynaphto-

---

*) Aus den Sitzungsberichten der kaiserl. Acad. der Wissenschaften in Wien mitgetheilt.

**) Diese Annalen CXXXIV, 375.

***) Daselbst CXLIX, 1.

†) Wir benutzen in unserer Abhandlung die von Strecker herrührende Abkürzung des Namens *Chloroxynaphtalinsäure*.

chinon (Naphtalinsäure) $C_{10}H_5(O_2)''OH$ zu bezeichnen habe. Durch unsere Untersuchung wird diese Anschauungsweise unterstützt und gleichzeitig möglich gemacht, für die beiden stickstoffhaltigen Zwischenglieder, welche den Uebergang vom Biamidonaphtol zur Naphtalinsäure vermitteln, rationelle Formeln aufzustellen. Wir sind zur Ansicht gelangt, dafs diese Verbindungen eine den Chinonen analoge Constitution besitzen, dafs in ihnen die Imidogruppe (NH) dieselbe Rolle spielt, wie der Sauerstoff in den letzteren.

Für das erste der genannten Zwischenglieder, welches durch Oxydation des Biamidonaphtols entsteht, haben wir die von Martius und Griefs angenommene Formel $C_{10}H_8N_2O$ bestätigt gefunden. Es bildet sich daher aus dem Biamidonaphtol $C_{10}H_{10}N_2O$ durch Verlust zweier Wasserstoffatome; wie weiter unten nachgewiesen wird, regenerirt nascirender Wasserstoff leicht wieder das Biamidonaphtol. Die Verbindung $C_{10}H_8N_2O$ ist gefärbt, während das Biamidonaphtol ungefärbt ist; eine Analogie zwischen diesen beiden Körpern und zwischen Chinon und Hydrochinon ist mithin nicht zu verkennen, und es ist mit der Entstehung und dem Verhalten am Besten in Einklang zu bringen, wenn man annimmt, dafs bei der Oxydation des Biamidonaphtols jede der beiden Amidogruppen ein Atom Wasserstoff verliert, und dafs sich die beiden Stickstoffatome dann aneinander lagern, wie diefs die Sauerstoffatome beim Uebergang des Hydrochinons in Chinon thun.

Folgende Formeln werden diese Auffassung leicht verdeutlichen :

$C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}O\\O\end{cases}\!\!>$
Hydrochinon	Chinon.
$C_{10}H_5(OH)\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$	$C_{10}H_5(OH)\begin{cases}HN\\HN\end{cases}\!\!>$
Biamidonaphtol	Biimidonaphtol.

Die beiden Imidogruppen verhalten sich daher analog den Sauerstoffatomen des Chinons.

Diese Auffassung entspricht der von Kekulé *) ausgesprochenen Ansicht, dafs die von Heintzel **) aus dem Triamidophenol durch Eisenchlorid erhaltene Verbindung die Formel $C_6H_2(OH)(NH_2)\left\{\begin{matrix}HN\\HN\end{matrix}\right>$ habe. Kekulé bezeichnet sie als Azotriamidophenol, während Heintzel, der diese Formel adoptirt hat, den Namen Biimidoamidophenol wählt. Die letztere Bezeichnungsweise hat den Vorzug, dafs sie jede Verwechselung mit den Diazoverbindungen ausschliefst und deutlicher die Formel in Worten wiedergiebt; wir haben uns daher ihr angeschlossen.

Das Biimidonaphtol zersetzt sich nach der Beobachtung von Martius und Griefs durch Kochen mit Wasser nach folgender Gleichung :

$$C_{10}H_8N_2O + H_2O = C_{10}H_7NO_2 + NH_3.$$

Der Körper $C_{10}H_7NO_2$ ist indifferent, bildet mit Säuren keine Salze, ist wie das Biimidonaphtol gefärbt und wird durch nascirenden Wasserstoff in eine farblose Base verwandelt, welche die Zusammensetzung eines Bioxyamidonaphtalins ($C_{10}H_9NO_2$) hat. Diesen Thatsachen wird in der einfachsten und ungezwungensten Weise Rechnung getragen, wenn man für die obige Verbindung die rationelle Formel $C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}HN\\O\end{matrix}\right>$ annimmt. Bezeichnet man die aus einer Imidogruppe und einem Atome Sauerstoff bestehende zweiwerthige Gruppe $\left\{\begin{matrix}NH\\O\end{matrix}\right>$ als Oximid, so entspricht der rationellen Formel die Benennung *Oximidonaphtol.*

---

*) Lehrbuch der organ. Chemie III, 66.

**) Journ. f. pract. Chemie C, 193.

Die Oximidoverbindungen bilden demnach den Uebergang von den Biimidoverbindungen zu den Chinonen.

Aus dem Biimidonaphtol entsteht das Oximidonaphtol durch Austausch einer Imidogruppe gegen ein Atom Sauerstoff.

$$C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}HN\\HN\end{matrix}\right> + H_2O = C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}O\\HN\end{matrix}\right> + NH_3.$$

Durch Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff geht das Oximidonaphtol in Amidobioxynaphtalin über.

$$C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}HN\\O\end{matrix}\right> + H_2 = C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}\right..$$

Dieses verliert durch Oxydation sehr leicht die beiden Wasserstoffatome und wird wieder Oximidonaphtol.

Das Oximidonaphtol verwandelt sich schliefslich sowohl bei Einwirkung von Säuren als von Alkalien in die Naphtalinsäure, indem die in demselben noch vorhandene Imidogruppe durch ein Atom Sauerstoff ersetzt wird.

$$C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}HN\\O\end{matrix}\right> + H_2O = C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right> + NH_3.$$

Dafs die Naphtalinsäure sich ihrer Constitution nach der Chlornaphtalinsäure anschliefst, geht schon aus der grofsen Uebereinstimmung der physikalischen Eigenschaften beider Verbindungen hervor. Durch reducirende Substanzen wird sie in *Trioxynaphtalin* und beim Erhitzen mit Zinkstaub in *Naphtalin* verwandelt. Das chemische Verhalten spricht demnach gleichfalls für diese Anschauungsweise, und es dürfte wohl keine andere gleich gut mit den Thatsachen zu vereinbaren sein.

Die folgende Zusammenstellung zeigt die Beziehungen der sechs besprochenen Verbindungen zu einander.

$C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right.$ Biamidonaphtol	$C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}HN\\HN\end{matrix}\right>$ Biimidonaphtol.
$C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}\right.$ Oxyamidonaphtol	$C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}HN\\O\end{matrix}\right>$ Oximidonaphtol.

$C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$	$C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>$
Bioxynaphtol, Trioxynaphtalin	Oxynaphtochinon, Naphtalinsäure.

Jede der links stehenden Verbindungen verwandelt sich durch Oxydation in die rechts neben ihr stehende und wird aus dieser durch Reduction (Aufnahme von Wasserstoff) wieder regenerirt. Aus dem Biimidonaphtol entstehen das Oximidonaphthol und die Naphtalinsäure durch Substitution von O an Stelle der Gruppe NH.

I. Biamidonaphtol, $C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right.$.

Aus dem Binitronaphtylalkohol haben Martius und Griefs durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure eine Verbindung des chlorwasserstoffsauren Biamidonaphtols mit Zinnchlorür erhalten; die freie Base konnten die genannten Chemiker daraus nicht abscheiden, weil sie sich zu leicht oxydirt, auch uns ist deren Darstellung nicht gelungen; eben so wenig ist es uns geglückt, aus der Zinndoppelverbindung das chlorwasserstoffsaure Salz der Base darzustellen. Nach dem Ausfällen des Zinns durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Lösung bei möglichst abgehaltener Luft schieden sich zwar Krystalle aus, doch liefsen sich dieselben wegen ihrer grofsen Löslichkeit und leichten Zersetzbarkeit nicht entsprechend reinigen. Dagegen haben wir das schwefelsaure Biamidonaphtol in analysirbarem Zustande erhalten.

Chlorwasserstoffsaures Biamidonaphtol - Zinnchlorür, $C_{10}H_5(OH)(NH_2)_2(HCl)_2 + SnCl_2 + 2H_2O$, ist das directe Product der Reduction des Binitronaphtols durch Zinn und Salzsäure. Zur Darstellung desselben verfährt man zweckmäfsig folgendermafsen: 1 Th. Binitronaphtol, 2 Th. granulirtes Zinn und 7,5 Th. concentrirte Salzsäure werden in einer sehr geräumigen Schale erwärmt, bis eine lebhafte Einwirkung beginnt; man entfernt dann sofort die Flamme,

die Masse geräth in heftiges Kochen und nach kurzer Zeit ist die Reaction beendet. Das Binitronaphtol und das Zinn verschwinden bei Anwendung obiger Verhältnisse fast vollständig; sollte etwas ungelöst geblieben sein, so filtrirt man die heifse Lösung durch Leinwand, Asbest oder Bimsstein. Nach dem Erkalten scheidet sich die Zinnverbindung fast immer in warzenförmig gruppirten Nadeln aus; selten erscheinen gröfsere, deutlich ausgebildete Krystalle. Einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser genügt, um sie vollkommen rein zu erhalten. Durch langsames Verdampfen einer wässerigen Lösung erhält man das Salz in schönen grofsen glänzenden Prismen, die schwierig ganz farblos zu erhalten sind, meistens eine gelbliche Färbung besitzen und bei längerem Liegen an der Luft rothbraun werden.

Herrn Dr. P. Groth verdanken wir die krystallographische Bestimmung dieses Salzes : Die Krystalle sind *monoklinisch*. Das Verhältnifs der Klino- zur Orthodiagonale zur verticalen Axe ist folgendes :

$$a : b : c = 1{,}1837 : 1 : 1{,}4873;$$
$$\beta = 72^{0}33'.$$

Die kleinen rectangulären Prismen werden von den Flächen a = $\infty \bar{P} \infty$ und b = $\infty \breve{P} \infty$ gebildet, durch p = ∞P abgestumpft und durch die Endflächen c = 0P und r = $+ P \infty$ begrenzt.

	Berechnet	Beobachtet
p : p an a	83°4′	83°12′
p : a		*131°12′
a : c		*107°27′
a : r	135°5′	135°18′
c : r		*117°28′.

Spaltbarkeit nach 0P wenig deutlich.

In heifsem Wasser ist das chlorwasserstoffsaure Biamidonaphtol-Zinnchlorür sehr leicht, in kaltem Wasser etwas weniger löslich; in concentrirter Chlorwasserstoffsäure ist es

fast unlöslich, und man kann es daher aus der wässerigen Lösung durch Salzsäure abscheiden; Alkohol löst das Salz leicht auf.

Folgende Analysen haben für das lufttrockene Salz zur Formel :

$$C_{10}H_4(OH)(NH_2)_2(HCl)_2 + SnCl_2 + 2\,H_2O$$

geführt. Bei 100° verlieren die Krystalle ihre 2 Molecule Krystallwasser vollständig.

I. 1,5480 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,1245 H_2O.

II. 0,7995 Grm. der wasserfreien Substanz gaben 0,2785 SnO_2.

III. 0,3255 Grm. der trockenen Substanz gaben 0,4315 AgCl.

IV. 0,3425 Grm. der trockenen Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,345 CO_2 und 0,089 H_2O.

V. 0,6815 Grm. der trockenen Substanz gaben 37,3 CC. Stickstoff, bei 0,7467 M. Druck und 19° C. gemessen.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	27,52	27,47
H_{12}	12	2,75	2,89
N_2	28	6,42	6,18
Cl_4	142	32,57	32,78
Sn	118	27,07	27,34
O	16	3,67	—
	436	100,00.	
$2\,H_2O$	36	7,63	8,04.

Martius und Griefs haben in ihrer oben angeführten Abhandlung für das Zinndoppelsalz die Formel :

$$C_{10}H_5(OH)(NH_2)_2, HCl + SnCl_2 + 2\,H_2O$$

angenommen, welche von unserer Formel um 1 Molecul HCl differirt. Diese Verschiedenheit dürfte wohl auf einen Druckfehler zurückzuführen sein, da wir bei der Reduction des Binitronaphtols immer dasselbe Salz erhielten.

Aufser der eben beschriebenen Zinnchlorürverbindung des salzsauren Biamidonaphtols, welche auf 1 Molecul des salzsauren Biamidonaphtols 1 Molecul Zinnchlorür enthält,

giebt es noch eine zweite, in welcher mit 2 Moleculen salzsauren Biamidonaphtols 1 Molecul Zinnchlorür verbunden ist; diese Verbindung entsteht gewöhnlich, wenn man das chlorwasserstoffsaure Biimidonaphtol mit Zinn und Salzsäure reducirt; die Zusammensetzung dieses Zinnchlorür-Doppelsalzes wird, wie die folgenden Analysen desselben zeigen, ausgedrückt durch die Formel :

$$2[C_{10}H_5(OH)(NH_2)_2(HCl)_2] + SnCl_2 + 4H_2O.$$

Auch diese Verbindung verliert bei 100° vollständig ihr Krystallwasser.

I. 0,754 Grm. der lufttrockenen Verbindung verloren bei 100° 0,0775 H_2O.

II. 0,302 Grm. der trockenen Substanz gaben 0,3785 AgCl und 0,0025 Ag.

III. 0,470 Grm. der trockenen Substanz gaben 0,104 SnO_2.

	Berechnet		Gefunden
C_{20}	240	35,14	—
H_{24}	24	3,51	—
N_4	56	8,20	—
Cl_6	213	31,18	31,26
Sn	118	17,28	17,4
O_2	32	4,69	—
	683	100,00.	
$4H_2O$	72	9,53	10,3.

Eine Lösung dieses Salzes mit Zinnchlorür im Ueberschusse versetzt, giebt beim Verdampfen Krystalle von derselben Zusammensetzung $C_{10}H_5(OH)(NH_2)_2(HCl)_2 + SnCl_2 + 2H_2O$, wie die aus dem Binitronaphtol entstehenden.

Die folgenden Analysen beziehen sich auf ein Zinndoppelsalz, welches aus dem zinnärmeren durch Zusatz von Zinnchlorür erhalten wurde.

I. 0,3685 Grm. der trockenen Substanz gaben 0,4805 AgCl.

II. 0,304 Grm. der trockenen Substanz gaben 0,105 SnO_2.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	27,52	—
H_{12}	12	2,75	—
N_2	28	6,42	—
Cl_4	142	32,57	32,24
Sn	118	27,07	27,17
O	16	3,67	—
	436	100,00.	

Fällt man aus der Lösung des Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff das Zinn, so resultirt eine Flüssigkeit, die so lange farblos bleibt, als Schwefelwasserstoff in derselben zugegen ist, die aber beim Stehen an der Luft roth wird und bei genügendem Luftzutritt allmälig Krystalle von salzsaurem Biimidonaphtol absetzt.

Schwefelsaures Biamidonaphtol, $C_{10}H_5(OH)(NH_2)_2SO_4H_2 + 2H_2O$. — Zur Darstellung dieser Verbindung wird aus einer concentrirten Lösung des salzsauren Biamidonaphtol-Zinnchlorürs das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat mit einem grofsen Ueberschusse von concentrirter Schwefelsäure versetzt; beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich farblose glasglänzende Nadeln aus, die mit kaltem Wasser zu waschen und bei Abschlufs der Luft zu trocknen sind. Es ist fast unmöglich, diese Krystallnadeln ganz farblos zu erhalten; denn so lange sie noch feucht sind, oxydiren sie sich bei dem geringsten Luftzutritt und nehmen dann eine rothe Farbe an. In heifsem Wasser ist die Verbindung sehr leicht, in kaltem Wasser dagegen schwerer löslich; Alkohol löst sie in grofser Menge; die Lösungen färben sich an der Luft rasch intensiv roth.

Durch Eisenchlorid werden die Lösungen des schwefelsauren Biamidonaphtols momentan tief roth gefärbt, indem die entsprechende Biimidonaphtolverbindung entsteht.

Bei 100° verliert das schwefelsaure Biamidonaphtol sein Krystallwasser.

I. 0,544 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0655 H_2O.

II. 0,4755 Grm. des trockenen Salzes gaben 0,415 $BaSO_4$.

III. 0,2152 Grm. des trockenen Salzes gaben 0,187 $BaSO_4$.

IV. 0,2449 Grm. des wasserfreien Salzes gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,4011 CO_2 und 0,1007 H_2O.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{10}	120	44,12	—	—	—	44,67
H_{12}	12	4,41	—	—	—	4,57
N_2	28	10,29	—	—	—	—
S	32	11,77	—	11,98	11,94	—
O_5	80	29,41	—	—	—	—
	272	100,00.				
$2 H_2O$	36	11,7	12,04	—	—	—

II. Biimidonaphtol, $C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}HN\\HN\end{matrix}\right>$.

Martius und Griefs erhielten diese Verbindung, indem sie aus einer wässerigen Lösung des salzsauren Biamidonaphtol-Zinnchlorürs mit Schwefelwasserstoff das Zinn ausfällten, und das Filtrat vom Schwefelzinn mit Kalilauge übersättigten; bei ungehindertem Luftzutritt schied sich das Biimidonaphtol nach und nach aus. Zweckmäfsiger stellt man aber zuerst das salzsaure Biimidonaphtol nach der unten beschriebenen Methode dar und scheidet aus der wässerigen Lösung desselben mit Ammoniak die freie Base ab. Man erhält diese als gelben Niederschlag, der aus mikroscopisch kleinen Nadeln besteht; war die Flüssigkeit stark ammoniakalisch, so löst sie etwas vom Biimidonaphtol auf und dieses scheidet sich dann nach längerer Zeit in Form deutlicher, meist büschelförmig gruppirter Nadeln aus.

Die Verbindung ist in kaltem Wasser fast unlöslich, sie löst sich dagegen leicht und in erheblicher Menge in Alkohol

auf; beim langsamen Verdampfen einer alkoholischen Lösung über Schwefelsäure erhält man kleine, aber deutlich ausgebildete Krystalle.

Beim Erwärmen mit Alkohol oder Wasser erleidet das Biimidonaphtol die merkwürdige, schon oben angeführte Verwandlung in Oximidonaphtol, indem eine Imidogruppe als Ammoniak austritt und durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt wird.

0,1950 Grm. der trockenen Substanz gaben bei der Verbrennung 0,4966 CO_2 und 0,0829 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	69,76	69,43
H_8	8	4,65	4,71
N_2	28	16,28	—
O	16	9,31	—
	172	100,00.	

Mit Säuren bildet das Biimidonaphtol wohlcharacterisirte Verbindungen und zeigt in dieser Beziehung ein sehr bemerkenswerthes Verhalten; während es sich mit einem Molecul Salzsäure vereinigt und somit dieser gegenüber die Rolle einer einsäurigen Base spielt, ist es anderseits im Stande, ein Molecul Schwefelsäure zu sättigen.

Die wässerigen Lösungen der Alkalien wirken in der Kochhitze verändernd auf das Biimidonaphtol ein; es bildet sich, indem die beiden Imidogruppen als Ammoniak austreten, sofort Naphtalinsäure, ohne dafs das Oximidonaphtol als Zwischenproduct entsteht; derselbe Procefs geht vor sich, wenn man das Biimidonaphtol mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohre längere Zeit auf 120^0 erhitzt.

$$C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}HN\\HN\end{matrix}\right> + 2H_2O = C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right> + 2NH_3.$$

Salzsaures Biimidonaphtol, $C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}HN\\HN\end{matrix}\right>$, HCl. — Diese Verbindung, welche man am Besten zum Ausgangs-

punkte für die übrigen Biimidoverbindungen wählt, entsteht, wie schon früher erwähnt wurde, wenn eine Lösung des salzsauren Biamidonaphtols längere Zeit der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird; vollständiger und schneller aber wird die Oxydation durch Eisenchlorid bewirkt.

Nachdem, wie oben beschrieben, das Binitronaphtol durch Zinn und Salzsäure reducirt ist, verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser und legt in dieselbe eine entsprechende Menge von Zinkblechstreifen; diese bedecken sich sofort mit kleinen Kryställchen von metallischem Zinn und nach kurzer Zeit ist alles Zinn aus der Lösung abgeschieden.

Dieser Weg, das Zinn zu entfernen, hat vor dem Ausfällen mit Schwefelwasserstoff grofse Vorzüge; man kommt erstens viel schneller zum Ziele, kann direct mit der sauren Flüssigkeit arbeiten, vermeidet dadurch, dafs das beim Auskrystallisiren der Zinnverbindung in der Mutterlauge gelöst Bleibende verloren geht, und gewinnt endlich das Zinn als Metall wieder.

Die von dem ausgeschiedenen Zinn getrennte Flüssigkeit enthält salzsaures Biamidonaphtol und Zinkchlorid, welches letztere für den weiteren Procefs der Oxydation ganz und gar indifferent ist, während bei Gegenwart von Zinnchlorür grofse Mengen des Oxydationsmittels nöthig sind und die Umwandlung immer schlecht gelingt.

Zu der Flüssigkeit setzt man eine concentrirte Lösung von Eisenchlorid, wodurch sie sofort intensiv roth gefärbt wird und glänzende rothe Kryställchen abscheidet; man setzt so lange Eisenchlorid zu, bis sich der Niederschlag nicht mehr vermehrt, läfst diesen durch einige Stunden absetzen, sammelt ihn auf einem Filter und wascht mit verdünnter Salzsäure aus, da das Salz in dieser wenig löslich ist. Einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser genügt, um das

salzsaure Biimidonaphtol vollkommen rein zu erhalten. Die Verbindung enthält kein Krystallwasser.

I. 0,249 Grm. der trockenen Substanz gaben 0,174 AgCl.

II. 0,4086 Grm. gaben 48,9 CC. Stickstoff bei 21° C. und 0,7641 M. Druck feucht gemessen.

III. 0,2985 Grm. gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,6265 CO_2 und 0,120 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	57,55	57,25
H_9	9	4,32	4,46
N_2	28	13,43	13,69
O	16	7,67	—
Cl	35,5	17,03	17,26
	208,5	100,00.	

Das salzsaure Biimidonaphtol ist in Wasser und Alkohol besonders beim Erwärmen leicht löslich, in starker Salzsäure fast unlöslich; beim langsamen Verdunsten wässeriger Lösungen wird es in grofsen Säulen und Tafeln erhalten, die im durchfallenden Lichte dunkelroth, im auffallenden Lichte prachtvoll grün metallisch glänzend erscheinen; das Pulver der Krystalle hat eine dunkelrothe Farbe.

Herrn Dr. P. Groth verdanken wir folgende Mittheilungen über die an den Krystallen vorgenommenen Bestimmungen : Die Krystalle des salzsauren Biimidonaphtols sind *monoklinisch.* Axenverhältnifs (Klinodiag.: Orthodiag.: Vertic.):

$$a : b : c = 2,9670 : 1 : 2,3956;$$
$$\beta = 74^0 28'$$

Combinationen von $a = \infty P \infty$, $p = \infty P$, $c = 0P$, $r' = + P\infty$, $r = - P\infty$, entweder dick tafelförmig nach a und ringsum ausgebildet, oder dünne Tafeln nach derselben Fläche und nach der Orthodiagonale verlängert. Die letzteren Krystalle liefsen sich ziemlich genau messen und ergaben

	Berechnet	Beobachtet
p : p an a =	38°34′	38°31′
„ c	141°26′	141°29′
p : a		*109°17′
a : c		*105°32′
r′ : a		119°15′
r : a	138°8′	138°30′ ungef.

Spaltbar nach a deutlich.

Mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid giebt das salzsaure Biimidonaphtol prachtvolle Doppelsalze, die in Wasser und Alkohol schwer löslich sind.

Chlorwasserstoffsaures Biimidonaphtol - Platinchlorid, $2[C_{10}H_5(NH)_2(OH), HCl] + PtCl_4$. — Eine wässerige Lösung des salzsauren Biimidonaphtols scheidet auf Zusatz von Platinchlorid einen sehr voluminösen hellrothen Niederschlag aus, der unter dem Mikroscope betrachtet aus feinen Nadeln besteht; werden die beiden Lösungen verdünnt angewendet und zuvor auf etwa 40° C. erwärmt, so erhält man beim Zusammengiefsen derselben eine klare Flüssigkeit, aus der sich erst beim Erkalten allmälig die Doppelverbindung in langen biegsamen Nadeln ausscheidet, welche eine prachtvolle rothe Farbe und Seidenglanz besitzen; in kaltem Wasser und Alkohol ist die Verbindung schwer löslich, beim Kochen der Lösungen tritt rasch Zersetzung ein.

I. 0,7938 Grm. der trockenen Verbindung hinterliefsen beim Glühen 0,2053 Pt.

II. 0,2214 Grm. trockener Substanz gaben 0,0575 Pt.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{20}	240	31,73	—	—
H_{18}	18	2,38	—	—
N_4	56	7,40	—	—
O_2	32	4,23	—	—
Cl_6	213	28,16	—	—
Pt	197,4	26,10	25,88	25,97
	756,4	100,00.		

Schwefelsaures Biimidonaphtol, $C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}HN\\HN\end{matrix}\right\rangle, SO_4H_2$. — Durch Auflösen des Biimidonaphtols in verdünnter Schwefelsäure und Verdampfen der Lösung im Vacuum läfst sich diese Verbindung darstellen; einfacher erhält man sie aus dem salzsauren Biimidonaphtol, indem man eine alkoholische Lösung desselben mit concentrirter Schwefelsäure versetzt; durch Zufügen von Aether wird das schwefelsaure Biimidonaphtol in rothen metallisch glänzenden Prismen abgeschieden, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind.

I. 0,2559 Grm. der trockenen Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,4167 CO_2 und 0,0890 H_2O.

II. 0,4598 Grm. der trockenen Substanz gaben 0,409 $BaSO_4$.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{10}	120	44,44	44,39	—
H_{10}	10	3,70	3,81	—
N_2	28	10,37	—	—
O_5	80	29,64	—	—
S	32	11,85	—	12,2
	270	100,00.		

Reduction des Biimidonaphtols. — Das Biimidonaphtol läfst sich durch Reductionsmittel sehr leicht in das Biamidonaphtol verwandeln: die beiden Imidogruppen des ersteren nehmen je ein Atom Wasserstoff auf, verwandeln sich in Amidogruppen, wodurch die Bindung der Stickstoffatome unter einander aufgehoben wird.

$$C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}HN\\HN\end{matrix}\right\rangle + H_2 = C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right..$$

Diese Reduction wird bewirkt durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Natriumamalgam, Zinnchlorür, Eisen und Essigsäure, Zink und Schwefelsäure, Zinn und Salzsäure u. s. w. Wenn man eine wässerige Lösung des chlorwasserstoffsauren Biimidonaphtols mit Salzsäure versetzt, granulirtes Zinn einträgt und unter öfterem Umschütteln längere Zeit

stehen läfst, so wird die ursprünglich rothe Flüssigkeit endlich vollständig entfärbt und beim Eindampfen erhält man die Zinnchlorürverbindung des chlorwasserstoffsauren Biamidonaphtols, und zwar in diesem Falle gewöhnlich das Salz von der Zusammensetzung $2[C_{10}H_5(OH)(NH_2)_2, 2HCl] + SnCl_2 + 4H_2O$, welches, wie schon früher erwähnt wurde, durch Zusatz von Zinnchlorür in das von der Formel $C_{10}H_5(OH)(NH_2)_2, 2HCl + SnCl_2 + 2H_2O$ übergeht; diese letztere Verbindung, aus dem Biimidonaphtol dargestellt, ist identisch mit der aus dem Binitronaphtol durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhaltenen.

Eine Lösung des schwefelsauren Biimidonaphtols wird durch Schwefelwasserstoff entfärbt und hinterläfst beim Eindampfen im Vacuum die farblosen Krystalle des schwefelsauren Biamidonaphtols.

III. Oximidonaphtol, $C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}HN\\O\end{matrix}\right>$.

Es wurde schon angeführt, dafs diese Verbindung durch Kochen des Biimidonaphtols mit Wasser oder Alkohol entsteht; man stellt sie daher am Einfachsten so dar, dafs man eine Lösung von salzsaurem Biimidonaphtol mit Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt und kocht; der Ueberschufs des Ammoniaks entweicht und man hat freies Biimidonaphtol und Salmiak, welcher letztere der Umwandlung nicht hinderlich ist. Das Kochen wird so lange fortgesetzt, als noch Ammoniak (welches sich bei der Reaction bildet) auftritt.

Hat man mit concentrirten Lösungen gearbeitet, so scheidet sich schon während des Kochens der gröfste Theil des gebildeten Oximidonaphtols aus, das in Lösung bleibende krystallisirt beim Erkalten heraus; durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser erhält man die Verbindung leicht rein, dann

ist aber wegen ihrer geringen Löslichkeit sehr viel Wasser nöthig.

Das Oximidonaphtol wird so in gelblichrothen Nadeln erhalten; in kaltem Wasser ist es fast unlöslich, kochendes Wasser löst nur geringe Mengen davon, welche beim Erkalten herauskrystallisiren, in Alkohol ist es leicht, in Aether gar nicht löslich. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt ein Theil unzersetzt und bildet beim Erkalten ziegelrothe Nadeln, der bei Weitem gröfsere Theil aber verkohlt.

I. 0,2452 Grm. der trockenen Substanz gaben 0,6216 CO_2 und 0,0957 H_2O.

II. 0,3879 Grm. der trockenen Substanz gaben 29,4 CC. Stickstoff bei 20° C. und 0,7607 M. Druck feucht gemessen.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{10}	120	69,36	69,13	—
H_7	7	4,05	4,32	—
N	14	8,09	—	8,68
O_2	32	18,50	—	—
	173	100,00.		

Kochende Salzsäure verwandelt das Oximidonaphtol, wie Martius und Griefs fanden, in *Naphtalinsäure*. Dieselbe Umwandlung bewirkt concentrirte Schwefelsäure schon in der Kälte; sie löst das Oximidonaphtol zu einer gelbrothen Flüssigkeit auf, aus welcher durch Zusatz von Wasser ein gelber Niederschlag von Naphtalinsäure gefällt wird. Concentrirte Kali- und Natronlauge lösen das Oximidonaphtol schon bei gewöhnlicher Temperatur auf, Salzsäure fällt aus der Lösung die unveränderte Verbindung; beim Kochen der alkalischen Lösung entweicht Ammoniak und es bildet sich naphtalinsaures Kalium oder Natrium.

Durch die Wirkung reducirender Substanzen entsteht Bioxyamidonaphtalin, welches weiter unten beschrieben wird. — Erhitzt man Oximidonaphtol mit einem Ueberschufs von Zink-

staub in einer Verbrennungsröhre, so erhält man reichliche Mengen von Naphtalin, aufserdem treten nur geringe Quantitäten von Ammoniak auf, der gröfste Theil des Stickstoffes mufs daher unverbunden entweichen.

$$C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}HN\\O\end{matrix}\right> + H + 2Zn = C_{10}H_8 + N + 2ZnO.$$

IV. Amidooxynaphtol, $C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}\right.$.

Oximidonaphtol wird durch Zink, Zinn oder Natriumamalgam in saurer Lösung leicht zu einem farblosen Salze reducirt; auch Jodwasserstoffsäure bringt dieselbe Veränderung hervor. Die entstehende Verbindung ist wegen ihrer grofsen Löslichkeit und leichten Oxydirbarkeit sehr schwierig rein zu erhalten; am Besten kommt man noch zum Ziele, wenn man die Reduction mit Zinn und Salzsäure ausführt.

Uebergiefst man Oximidonaphtol mit Salzsäure und fügt granulirtes Zinn hinzu, so löst sich dasselbe beim Erwärmen auf, aus der filtrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten farblose Tafeln und Blättchen ab; diese repräsentiren eine Mischung zweier Salze, von denen das eine zinnfrei ist und den gröfseren Theil ausmacht, während die geringere Menge eine Zinnverbindung ist.

Nur durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wenig Wasser und Auswaschen mit concentrirter Salzsäure gelingt es, die zinnfreie Verbindung von der zinnhaltigen zu trennen. Ein Zinndoppelsalz, wie bei dem Biamidonaphtol, bildet sich hier jedenfalls nur sehr schwer; denn wenn man selbst einen grofsen Ueberschufs von Zinnchlorür zusetzt und zur Krystallisation bringt, so ist der Zinngehalt der erhaltenen Krystalle ein sehr geringer. Es konnte daher nur die zinnfreie Verbindung untersucht werden; nach wiederholtem Umkrystallisiren und Waschen mit Salzsäure wurden Krystalle erhalten, welche keine Reaction auf Zinn mehr zeigten und

bei der Analyse Zahlen gaben, die mit der Formel des *salzsauren Bioxyamidonaphtalins* gut stimmen.

I. 0,2566 Grm. Substanz gaben 0,5304 CO_2 und 0,1194 H_2O.

II. 0,2026 Grm. Substanz gaben 0,1350 AgCl.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	56,74	56,38
H_{10}	10	4,7[illegible]	5,13
N	14	6,62	—
Cl	35,5	16,78	16,4
O_2	32	15,13	—
	211,5	100,00.	

Das salzsaure Bioxyamidonaphtalin setzt sich aus der stark sauren, Zinnchlorür enthaltenden Lösung in gut ausgebildeten Tafeln ab; aus reinem Wasser ist es wegen der grofsen Löslichkeit schwer krystallisirt zu erhalten; im feuchten Zustande oder in Lösung wird es durch die Luft sehr leicht schwarz, indem sich wahrscheinlich eine dem grünen Hydrochinon entsprechende Verbindung bildet. Versetzt man die wässerige Lösung mit Ammoniak, so scheidet sich bei Luftabschlufs Nichts aus; sobald man aber den Luftzutritt gestattet, bildet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit sofort Oximidonaphtol.

V. Oxynaphtochinon (Naphtalinsäure), $C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>$.

Nach Martius und Griefs entsteht dieser Körper durch Kochen des Oximidonaphtols mit Salzsäure; auch durch Auflösen des Oximidonaphtols in erwärmter concentrirter Schwefelsäure und Ausfällen mit Wasser läfst er sich sehr leicht darstellen. Man kann indessen bei der Bereitung der Naphtalinsäure als Ausgangspunkt das salzsaure Biimidonaphtol wählen; dasselbe zerlegt sich nämlich, wenn es mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure eine Stunde lang im zugeschmolzenen Rohre auf 120° C. erhitzt wird, in Naphtalinsäure und Ammoniak :

$$C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}HN \\ HN\end{matrix}\right> + 2\,H_2O = C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}\right> + 2\,NH_3.$$

Zum Behufe der Reindarstellung wird die so erhaltene Naphtalinsäure durch Kochen mit in Wasser aufgeschlämmtem kohlensaurem Baryt in naphtalinsauren Baryt verwandelt und dieser mit Salzsäure zerlegt; war die Lösung des naphtalinsauren Baryts heifs und sehr verdünnt, so scheidet sich die Naphtalinsäure in gelben Nadeln ab; aus concentrirten kalten Lösungen erhält man sie in Form eines lichtgelben amorphen Niederschlages, welcher, wenn er trocken geworden, beim Reiben sehr stark electrisch wird.

Die Naphtalinsäure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem Wasser etwas leichter löslich; Alkohol und Aether lösen sie mit Leichtigkeit. Mit den Metallen der Alkalien und der alkalischen Erden sowie mit einigen schweren Metallen bildet sie in Wasser lösliche rothgefärbte Salze; sie verhält sich als ziemlich starke Säure und treibt aus den kohlensauren Salzen die Kohlensäure aus. Wenn man die Naphtalinsäure vorsichtig erhitzt, so sublimirt ein Theil derselben in röthlichgelben, dem sublimirten Alizarin ähnlichen Nadeln.

0,2228 Grm. der trockenen Substanz gaben bei der Verbrennung 0,5626 CO_2 und 0,074 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	68,96	68,85
H_6	6	3,45	3,68
O_3	48	27,59	—
	174	100,00.	

Durch reducirende Mittel geht das Oxynaphtochinon in das *Bioxynaphtol* (*Trioxynaphtalin*) über; diese Umwandlung wird am Besten durch Zinn und Salzsäure oder durch Natriumamalgam in saurer Flüssigkeit bewirkt.

$$C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}\right> + H_2 = C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}OH \\ OH\end{matrix}\right..$$

Beim Behandeln mit Zinkstaub geht die Naphtalinsäure in *Naphtalin* über:

$$C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right> + H_2 + 3\,Zn = C_{10}H_8 + 3\,ZnO.$$

Die Reaction wurde so ausgeführt, dafs man die Naphtalinsäure mit einem grofsen Ueberschusse von Zinkstaub mischte, die Mischung in eine Verbrennungsröhre einfüllte, noch eine ziemlich lange Schichte Zinkstaub vorlegte und den vorderen leeren Theil der Röhre innen sorgfältig reinigte; beim allmäligen Erhitzen der Röhre setzten sich nach und nach farblose Blättchen ab, die alle Eigenschaften (Schmelzpunkt 79°) des reinen Naphtalins hatten.

Naphtalinsaure Salze. — Die Salze der Naphtalinsäure mit den Alkalien sind in Wasser leicht löslich und besitzen eine blutrothe Farbe.

Naphtalinsaures Ammoniak. — Man erhält es beim Verdampfen einer Lösung von Naphtalinsäure in Ammoniak, welche eine blutrothe Farbe besitzt, über Schwefelsäure als rothe Krystallmasse. In der nicht zu verdünnten Lösung dieses Salzes entsteht durch salpetersaures Silber eine rothe Fällung, die sich wenig in kaltem, leichter in heifsem Wasser und sehr leicht in Ammoniak löst. Durch Eisenchlorid entsteht eine rothbraune, durch essigsaures Blei eine braune, durch schwefelsaures Kupfer eine bräunlichrothe, durch Quecksilberchlorid und salpetersaures Quecksilberoxydul eine orangefarbene Fällung; die beiden letzteren sind in kochendem Wasser löslich und scheiden sich beim Erkalten als feine seidenglänzende Nadeln von rother Farbe aus. Chlorbaryum bringt nur in concentrirter Lösung des naphtalinsauren Ammoniaks einen rothen Niederschlag hervor, der sich leicht in heifsem Wasser löst und beim Erkalten auskrystallisirt.

Naphtalinsaures Silber, $C_{10}H_5(O_2)OAg$. — Durch Fällen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber erhalten;

scheidet sich beim Umkrystallisiren aus einer heifs gesättigten wässerigen Lösung in zinnoberrothen Nadeln aus.

0,3002 Grm. des Salzes gaben 0,1156 Ag.

	Berechnet	Gefunden
Ag	38,4	38,5.

VI. Trioxynaphtalin (Bioxynaphtol), $C_{10}H_5(OH)\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$.

Die Naphtalinsäure wird, wie bereits hervorgehoben wurde, mit Leichtigkeit reducirt und in *Bioxynaphtol* (*Trioxynaphtalin*) verwandelt; die Reaction gelingt am Besten, wenn man die aus naphtalinsaurem Baryt durch Salzsäure gefällte Naphtalinsäure nach dem Auswaschen mit Wasser in verdünnter Salzsäure vertheilt, und granulirtes Zinn nebst einem Tropfen Platinchlorid hinzufügt; nach etwa $^1/_4$ Stunde, während welcher Zeit man öfter umschüttelt, ist ein Theil des Zinns und alle Naphtalinsäure zu einer klaren Flüssigkeit gelöst. Um die neu entstandene Verbindung zu isoliren, scheidet man das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus, verdrängt den Ueberschufs des Schwefelwasserstoffes mit Kohlensäure oder Wasserstoffgas, filtrirt bei möglichst abgehaltener Luft vom Schwefelzinn ab und schüttelt das farblose Filtrat mit Aether; die ätherische Lösung hinterläfst beim Verdampfen im Kohlensäurestrom eine aus gelben Nadeln bestehende Krystallmasse, welche in Wasser schwerer als in Alkohol und Aether sich auflöst; die Lösungen sind Anfangs farblos, werden aber an der Luft leicht gelb bis braungelb.

0,2092 Grm. der trockenen Substanz gaben bei der Verbrennung 0,518 CO_2 und 0,085 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	67,61	67,55
H_8	8	4,54	4,49
O_3	48	27,85	—

Das Trioxynaphtalin ist aufserordentlich leicht oxydirbar und wirkt demgemäfs als stark reducirender Körper; salpeter-

saures Silber, Quecksilberchlorid, alkalische Kupferlösung werden, besonders wenn die Flüssigkeit alkalisch gemacht wird, sofort reducirt; in den beiden ersten Fällen wird das entsprechende Metall, im letzten Falle Kupferoxydul abgeschieden.

Löst man Trioxynaphtalin in Kali oder Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit an der Luft zusehends roth und beim Verdampfen bleibt naphtalinsaures Kalium oder Natrium zurück.

In einer Absorptionsröhre wurde eine gemessene Menge Sauerstoff nebst etwas Trioxynaphtalin über Quecksilber abgesperrt und hierauf Kalilauge vorsichtig eingespritzt; nach kurzer Zeit war der Sauerstoff verschwunden und die wässerige Flüssigkeit hatte eine blutrothe Färbung angenommen. Diese Reductionsfähigkeit des Trioxynaphtalins läfst eine gewisse Aehnlichkeit mit der Pyrogallussäure nicht verkennen, und man könnte demnach das erstere als Pyrogallussäure des Naphtalins bezeichnen.

Ueber Diamidobenzoësäure;

von *Peter Griefs.*

Die Diamidobenzoësäure — oder doch wenigstens einige Verbindungen derselben — wurde im Jahre 1856 von Voit entdeckt *). Vor längerer Zeit war ich genöthigt diese Säure ebenfalls darzustellen, und hatte somit Gelegenheit mich etwas genauer mit deren Eigenschaften bekannt machen zu können. Ich habe mich dabei überzeugt, dafs die Angaben von Voit

*) Diese Annalen XCIX, 100.

bezüglich derselben nicht immer zuverlässig, ja mitunter sogar entschieden irrthümlich sind. In dem Nachfolgenden beabsichtige ich meine Beobachtungen über die Diamidobenzoësäure zusammenzustellen, und werde, wo dieselben den Angaben von Voit widersprechen, besonders darauf hinweisen.

Die Darstellung der Diamidobenzoësäure geschieht durch Reduction der Dinitrobenzoësäure. Man kann sich hierzu, wie es auch Voit gethan hat, des Schwefelammoniums bedienen; jedoch ist es dann zweckmäfsig, dasselbe Verfahren einzuhalten, welches ich früher für die Darstellung der Amidobenzoësäure aus Nitrobenzoësäure angegeben habe *). Dinitrobenzoësäure **) wird in viel überschüssigem wässerigem Ammoniak gelöst, mit Schwefelwasserstoff übersättigt und dann eingedampft, bis der Geruch nach Schwefelammonium verschwunden ist. Wird darauf vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt und das Filtrat mit Essigsäure schwach übersättigt, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem gelblichen Krystallbrei. Dieser wird auf ein Filter gebracht, nach dem Ablaufen der Mutterlauge einigemale mit kaltem Wasser gewaschen und dann zwischen Fliefspapier getrocknet.

---

*) Daselbst CXVII, 2 Anmerkung.

**) Die Dinitrobenzoësäure kann sehr leicht nach der von Cahours angegebenen Vorschrift, durch Erwärmen von Benzoësäure mit einer Mischung von starker Salpetersäure und Schwefelsäure, dargestellt werden. Voit giebt an, dafs man, um eine vollständige Ueberführung der Benzoësäure in Dinitrobenzoësäure zu erzielen, das Erhitzen 6 Stunden lang andauern lassen müsse. Ich habe im Gegentheil gefunden, dafs, wenn man ein Gemische von rauchender Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. und gewöhnlicher englischer Schwefelsäure in den von Voit angegebenen Verhältnissen anwendet, schon einige Minuten langes Kochen genügend ist, um die gedachte Umwandlung zu bewirken. Man mufs dabei Sorge tragen, dafs stets ein Ueberschufs von Salpetersäure vorhanden ist, da andernfalls eine Verkohlung und vollständiger Verlust der Substanz unfehlbar eintritt.

Ein einmaliges Umkrystallisiren der so erhaltenen Diamidobenzoësäure aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle ist in der Regel dann hinreichend, um sie vollständig rein zu erhalten.

Man kann die Diamidobenzoësäure auch vermittelst der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Dinitrobenzoësäure darstellen, wobei man ganz in gewöhnlicher Weise verfährt. Nach beendigter Reduction wird das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und die vom Schwefelzinn getrennte saure Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Es ist zweckmäfsig, der eindampfenden Flüssigkeit von Zeit zu Zeit einige Krystalle von saurem schwefligsaurem Natron zuzusetzen, wodurch verhütet wird, dafs sich dieselbe durch Oxydation braun färbt; auch durch Anwendung des von R. Schmitt bei Beschreibung der Amidosalicylsäure angegebenen Kunstgriffs — Einleiten von Schwefelwasserstoff während des Eindampfens — läfst sich dieser Zweck erreichen. Sobald die Concentration bis zur beginnenden Krystallbildung fortgeschritten ist, wird mit Ammoniak neutralisirt, die Diamidobenzoësäure durch Essigsäure abgeschieden und dann, wie vorher angegeben, weiter gereinigt.

Die bei 110° getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,381 Grm. gaben 0,766 Kohlensäure und 0,178 Wasser.

0,460 Grm. gaben 68,7 CC. Stickstoff bei 0° und 760^{mm} Druck.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_7H_8N_2O_2$ $= C_7H_4(NH_2)_2O_2$.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	55,26	54,83
H_8	8	5,26	5,20
N_2	28	18,42	18,76
O_2	32	21,06	—
	152	100,00.	

Die nur zwischen Fliefspapier getrocknete Säure enthält 1 Molecul Krystallwasser, welches gegen 110° entweicht.

0,428 Grm. der lufttrockenen Substanz verloren bei 110° 0,043 Wasser.

0,551 Grm. verloren 0,0575 Wasser.

Berechnet $C_7H_8N_2O_2 + H_2O$		Gefunden	
		I.	II.
H_2O	10,59	10,14	10,44.

Die Diamidobenzoësäure krystallisirt in langen zarten, fast weifsen Nadeln, die sich ziemlich leicht in kochendem und sehr schwer in kaltem Wasser lösen. Die kochend gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. 1000 Wasser von 8° lösen 11 Theile der Säure. In Alkohol und Aether ist dieselbe leichter löslich als in Wasser. Alle diese Lösungen sind gelblich gefärbt und zeigen eine stark saure Reaction auf Pflanzenfarben; der Geschmack der Säure ist schwach säuerlich. Sie schmilzt gegen 240° *), ist aber nicht ohne Zersetzung flüchtig. In wässeriger Lösung aufbewahrt zersetzt sie sich allmälig unter Bildung grünlicher Flocken. — Voit giebt von der Diamidobenzoësäure die folgende Beschreibung : „Die durch Digestion der schwefelsauren Verbindung mit kohlensaurem Baryt und Verdunsten des farblosen Filtrats zuerst im Wasserbade, später über Schwefelsäure in Form grünlich gefärbter kleiner spiefsiger Krystalle erhaltene Biamidobenzoësäure ist in Wasser leicht und auch in Alkohol und Aether löslich, ohne Geschmack und Reaction auf Pflanzenfarben, schmilzt und schwärzt sich bei etwa 190° und läfst sich nicht sublimiren.“

*) Es ist sehr schwierig, den Schmelzpunkt ganz genau zu bestimmen, da sich die Säure bei allmäligem Erhitzen in einem Haarröhrchen schon bei viel niedrigerer Temperatur unter Schwärzung zersetzt. Nur durch sehr rasches Erhitzen, z. B. auf die Weise, dafs man sie in auf 240° erhitztes Paraffin eintaucht, kann dieselbe, ohne vorher eine Zersetzung zu erleiden, geschmolzen werden. Paraffin von 235° bringt die Säure noch nicht zum Schmelzen.

Man sieht, dafs diese Angaben nur wenig mit der oben von mir gegebenen Beschreibung der Diamidobenzoësäure übereinstimmen, und es scheint mir fast, als ob Voit dieselbe in freiem Zustande gar nicht beobachtet hätte; eine Vermuthung, die durch die Thatsache, dafs er von derselben keine Analyse ausgeführt, besonders aber durch das Nachstehende sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Die Diamidobenzoësäure besitzt wie die Amidobenzoësäure die Eigenschaft, sowohl mit Säuren als auch mit Basen in Verbindung treten zu können. Sie zeigt wie diese eine saure Reaction und die Fähigkeit, die kohlensauren Salze zu zersetzen. Aus allem Diesem ergiebt sich, dafs bei der Vertretung eines zweiten Atoms Wasserstoff der Benzoësäure durch NH_2 der saure Character dieser Säure nicht weiter abgeschwächt wurde.

Von den Verbindungen der Diamidobenzoësäure mit Säuren sind von Voit mehrere ausführlich beschrieben worden. Verbindungen derselben mit Basen war er nicht im Stande darzustellen. „Bemerkenswerth", sagt er, „ist die Eigenschaft der Diamidobenzoësäure, mit Basen keine, wohl aber mit Säuren krystallisirte Verbindungen einzugehen, weshalb der Name einer Säure ihr mit Unrecht zukommt." Dafs diese letztere Ansicht ungegründet ist, dafür möge die Beschreibung der nachstehenden Salze als Beweis dienen.

Diamidobenzoësaures Baryum. — Man erhält dasselbe, indem man eine heifse concentrirte wässerige Lösung der Diamidobenzoësäure oder ihrer Schwefelsäureverbindung mit geschlämmtem kohlensaurem Baryum digerirt. Die Flüssigkeit wird darauf von dem überschüssigen Carbonat abfiltrirt und im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunstet, wobei das Salz in bräunlichen Krystallen anschiefst. Um dasselbe vollständig rein zu erhalten, werden die Krystalle zwischen Fliefspapier geprefst, dann in etwas Wasser gelöst

und darauf so lange Alkohol zugefügt, bis Krystallbildung erfolgt. Man erhält es so in weifslichen bis honiggelben Säulen oder Spiefsen, die beim Erhitzen auf dem Platinblech unter Schwärzung schmelzen. Schon in kaltem Wasser ist es sehr leicht löslich, sehr schwer löslich selbst in kochendem Alkohol und fast unlöslich in Aether.

I. 0,3705 Grm. bei etwas über 100° getrocknet gaben 0,193 schwefelsaures Baryum.

II. 0,476 Grm. bei 115° getrocknet gaben 0,2525 schwefelsaures Baryum.

		Gefunden	
Berechnet $(C_7H_3(NH_2)_2O_2)_2Ba$		I.	II.
Ba	31,21	30,63	31,19.

Das lufttrockene Salz enthält Krystallwasser.

I. 0,5325 Grm. zwischen Fliefspapier getrocknet verloren über Schwefelsäure Nichts an Gewicht, bis auf 100° erhitzt 0,0565 Wasser.

II. 0,729 Grm. über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 115° 0,077 Wasser.

		Gefunden	
Berechnet $(C_7H_3(NH_2)_2O_2)_2Ba + 1^1/_2H_2O$		I.	II.
$1^1/_2H_2O$	10,95	10,61	10,57.

Wie schon vorher angeführt, will Voit die freie Diamidobenzoësäure „durch Digestion der schwefelsauren Verbindung mit kohlensaurem Baryt und Verdampfen des Filtrats zuerst im Wasserbade, dann über Schwefelsäure" erhalten haben, also genau in derselben Weise, wie ich das Baryumsalz dieser Säure dargestellt habe. Zieht man nun auch ferner noch in Betracht, dafs seine Beschreibung dieser Säure in der That viel besser auf die Baryumverbindung, wie auf die freie Säure pafst, so ist man wohl nicht unberechtigt, anzunehmen, dafs er beide Körper mit einander verwechselt hat.

Diamidobenzoësaures Silber. — Man erhält es als einen weifsen, aus mikroscopischen Nadeln bestehenden Nieder-

schlag, wenn man eine ammoniakalische Lösung der Säure mit Silberlösung versetzt.

0,3995 Grm. bei 110° getrocknet hinterließen beim Glühen 0,168 Silber.

Berechnet $C_7H_3(NH_2)_2O_2$, Ag		Gefunden
Ag	41,70	42,05.

Auch dieses Salz enthält Krystallwasser.

0,4545 Grm. über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 110° 0,055 Wasser.

Berechnet $C_7H_3(NH_2)_2O_2Ag + 2H_2O$		Gefunden
$2H_2O$	11,80	12,21.

Diamidobenzoësaures Blei entsteht, wenn man die wässerige Lösung des Baryumsalzes mit neutralem essigsaurem Blei versetzt. Es scheidet sich dabei zunächst als ein weifser flockiger Niederschlag aus, der sich nach kurzer Zeit in schmale Blättchen verwandelt.

Verbindungen der Diamidobenzoësäure mit Säuren.

Die Diamidobenzoësäure verhält sich den Säuren gegenüber wie eine zweisäurige Base. Nur ihre Verbindung mit Schwefelsäure habe ich etwas genauer untersucht. Beim Umkrystallisiren aus Wasser erhielt ich dieselbe in weifsen Nadeln oder Prismen, die frei von Krystallwasser waren.

0,461 Grm. gaben 0,423 Schwefelsäure.

Berechnet $C_7H_4(NH_2)_2O_2$, SH_2O_4		Gefunden
SH_2O_4	39,02	38,64.

Voit giebt an, dafs diese Verbindung in Wasser leicht löslich sei. Ich habe gefunden, dafs 1 Theil 95 Theile Wasser von 11° zur Lösung bedarf und dafs dieselbe auch in kochendem Wasser schwer löslich ist. Von Alkohol wird sie noch weniger leicht aufgenommen.

Die wenigen Beobachtungen, die ich noch über einige andere Säureverbindungen der Diamidobenzoësäure gemacht habe, stimmen mit den bezüglichen Angaben von Voit ziemlich gut überein.

Salzsäureverbindung. — Sie krystallisirt in weifsen Nadeln, die in Wasser und Alkohol schon in der Kälte leicht löslich sind und durch starke Salzsäure aus ihren Lösungen wieder abgeschieden werden.

Salpetersäureverbindung. — Bildet lange schmale, in der Regel röthlich gefärbte Blättchen. Dieselben sind leicht löslich in heifsem und ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, werden aber von Alkohol selbst bei Siedehitze nur wenig aufgenommen.

Oxalsäureverbindung. — Versetzt man eine heifse wässerige Lösung der freien Säure mit Oxalsäurelösung, so scheidet sich dieses Salz beim Erkalten in kleinen weifsen, wohlausgebildeten rhombischen Prismen ab. Es ist auch in heifsem Wasser nur sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in weifsen Nadeln.

Tribromdiamidobenzoësäure, $C_7HBr_3(NH_2)_2O_2$.

Man erhält diese Säure als einen grauweifsen krystallinischen Niederschlag, wenn man die wässerigen Lösungen der Diamidobenzoësäure oder ihrer Salze mit überschüssigem Bromwasser versetzt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist mit Anwendung von Thierkohle vollständig gereinigt bildet dieselbe lange weifse Nadeln. Sie ist schwer löslich in kaltem und sehr löslich in heifsem Wasser. Von Alkohol wird sie schon in der Kälte leicht aufgenommen.

Zur Feststellung der Formel dieser Säure habe ich mich mit der Analyse ihres Silbersalzes begnügt. Man erhält dasselbe als einen weifslichen, kaum krystallinischen Niederschlag, wenn man die ammoniakalische Lösung der Säure mit Silberlösung versetzt.

0,7725 Grm. bei 110° getrocknet gaben 0,224 Chlorsilber.

Berechnet $C_7Br_3(NH_2)_2O_2$, Ag		Gefunden
Ag	21,77	21,83.

Die Tribromdiamidobenzoësäure ist nicht mehr fähig, mit Säuren salzartige Verbindungen zu bilden.

Anhang.

Werden die nicht allzusehr verdünnten Lösungen von Diamidobenzoësäure oder ihrer Verbindungen mit salpetriger Säure behandelt, so entsteht, wie schon Voit beobachtet hat, ein braunrother amorpher Niederschlag. Dieser löst sich leicht in alkalischen Flüssigkeiten, wird aber durch Säuren wieder ausgefällt und zeigt demnach den Character einer Säure. Ich habe dieselbe vorläufig nicht näher untersucht. Läfst man salpetrige Säure auf sehr verdünnte Lösungen der Diamidobenzoësäure einwirken, so entsteht dieser Niederschlag nicht; in diesem Falle färbt sich die Flüssigkeit je nach der Menge der darin gelösten Diamidobenzoësäure nur mehr oder weniger gelb. Diese Reaction ist äufserst empfindlich und selbst Spuren von Diamidobenzoësäure können vermittelst derselben noch aufgefunden werden. Natürlich kann man sich dieser Reaction auch umgekehrt zur Nachweisung sehr kleiner Mengen von salpetriger Säure bedienen. Um zu ermitteln, welches die *gröfste* Verdünnung ist, in welcher die salpetrige Säure auf diese Weise noch entdeckt werden kann, habe ich mich einer Auflösung von salpetrigsaurem Silber von solcher Stärke bedient, dafs 1 CC. derselben $^1/_{10}$ Mgrm. salpetriger Säure entsprachen. 100 CC. destillirtes Wasser mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert und dann mit etwas Diamidobenzoësäurelösung vermischt wurden durch $^2/_{10}$ CC. der Auflösung von salpetrigsaurem Silber nach dem Verlauf von $^1/_4$ Stunde — welche Zeit bis zur vollständigen Entwickelung der Farbenerscheinung ungefähr erforderlich ist — noch deutlich gelb gefärbt. Es ergiebt sich hieraus, dafs 1 Theil salpetrige Säure in der

5 millionenfachen Menge Wasser gelöst, d. i. $^1/_5$ Mgrm. im Liter, auf diese Art noch entdeckt werden kann.

Man kann von dieser Reaction auch eine practische Anwendung machen zur schnellen Nachweisung von salpetriger Säure in Quell-, Regen- und Flufswasser. Ja sogar zur quantitativen Bestimmung der salpetrigen Säure kann dieselbe benutzt werden. Beobachtet man nämlich die Farbenerscheinung, welche eine Lösung von Diamidobenzoësäure in einem derartigen, salpetrige Säure enthaltenden Wasser hervorbringt und stellt man nachher in einer gleichen Menge reinem Wasser vermittelst Zusatz von Diamidobenzoësäurelösung und salpetriger Säure denselben Farbenton dar, so ist die dazu verbrauchte Menge der letzteren ein Mafs für die im natürlichen Wasser enthaltene salpetrige Säure. Wie man sieht, beruht diese Methode der Analyse auf einem ganz ähnlichen Princip, wie die Bestimmung des Ammoniaks vermittelst der Nefsler'schen Reaction *), und auch ihre practische Ausführung geschieht ganz in derselben Weise **). Folgende Materialien sind dazu erforderlich.

1) Eine in der Kälte gesättigte wässerige Lösung von Schwefelsäure-Diamidobenzoësäure. Sollte diese Lösung etwas gefärbt sein, so mufs man sie vor der Anwendung mit etwas Thierkohle behandeln.

2) Eine Normallösung von salpetrigsaurem Silber von der oben erwähnten Concentration. Man erhält dieselbe durch Auflösen von 0,328 Grm. salpetrigsaurem Silber in 1 Liter reinem Wasser. Dieses entspricht genau $^1/_{10}$ Mgrm. salpetriger Säure in 1 CC.

---

*) Jahresbericht für Chemie f. 1856, 410.

**) Ich verweise in dieser Beziehung nur auf die Angaben von Frankland, Journ. chem. soc., new series, VI, 104.

3) Farblose, von salpetriger Säure freie Schwefelsäure *).

4) Vollkommen farbloses destillirtes Wasser.

5) Eine in $^1/_{10}$ CC. getheilte Bürette.

6) Zwei hohe Glascylinder von ungefähr 1 Zoll Durchmesser. Jeder derselben mufs ungefähr 150 CC. fassen und bei 100 CC. markirt sein. — Ehe übrigens an eine derartige Bestimmung der salpetrigen Säure gedacht werden kann, ist es vor allen Dingen nöthig, dafs das zu untersuchende Wasser möglichst farblos sei. Sollte dieses nicht der Fall sein, so mufs dasselbe vorher durch Zufügen von einigen Tropfen einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde und nachheriges Fällen mit kohlensaurem Natron entfärbt werden. Ich habe mich durch besondere Versuche überzeugt, dafs durch den so entstehenden Niederschlag von Thonerdehydrat keine bemerkbaren Mengen von salpetriger Säure mit niedergerissen werden. Mit dem so entfärbten und filtrirten **) Wasser wird nun einer der Cylinder bis zur Marke 100 CC. angefüllt und darauf ungefähr $^1/_2$ CC. Diamidobenzoësäurelösung und einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt. Nach dem Verlauf von

---

*) Schwefelsäure, die wiederholt destillirt wurde, ist stets ganz frei von salpetriger Säure. Rohe englische Schwefelsäure dagegen enthält immer sehr grofse Mengen davon, beiläufig 150 bis 300 Mgrm. im Liter. Selbst wenn man die gewöhnliche Schwefelsäure des Handels mit einem mehr wie 1000fachen Volumen Wasser verdünnt, wird dieselbe durch Diamidobenzoësäurelösung in der Regel noch deutlich gelb gefärbt.

**) Filtrirpapier, welches im Laboratorium aufbewahrt wird, enthält fast stets salpetrige Säure, mitunter in solcher Menge, dafs schon ein Filter von wenigen Zollen Durchmesser im Stande ist, eben so viel Hunderte von Cubikcentimetern Wasser, das man vorher mit etwas schwefelsaurer Diamidobenzoësäurelösung versetzt hat, beim Durchfiltriren deutlich gelb zu färben. Um ein derartiges Filter von der salpetrigen Säure zu befreien, thut man am Besten, so lange schwefelsäurehaltiges Wasser durch dasselbe laufen zu lassen, bis schliefslich das Filtrat auf Diamidobenzoësäure durchaus keine Reaction mehr zeigt.

15 Minuten beobachtet man den entstandenen Farbenton. Man füllt nun auch den zweiten Cylinder ebenfalls bis zur Marke 100 mit destillirtem Wasser, fügt wie vorher Diamidobenzoësäurelösung und Schwefelsäure zu, und dann so viel Normallösung der salpetrigen Säure, als man glaubt, dafs nöthig ist, um einen dem im ersten Cylinder gleichen Farbenton hervorzubringen. Man läfst nun ungefähr $^1/_4$ Stunde stehen und vergleicht dann die Farbenintensität in beiden Cylindern. Gesetzt, diese wäre gleich und es wäre zur Erzeugung des Farbentons im zweiten Cylinder 1 CC. Normallösung = $^1/_{10}$ Mgrm. salpetrige Säure verbraucht worden; so ist klar, dafs auch das der Untersuchung unterworfene Wasser $^1/_{10}$ Mgrm. salpetrige Säure in 100 CC. oder 1 Mgrm. im Liter enthält. Am Besten ist es, die Beobachtungen in der Nähe eines Fensters anzustellen. Man setzt die Cylinder auf einen weifsen Bogen Papier und betrachtet die Flüssigkeit in schiefer Richtung von oben. Sollte sich bei der zuletzt angestellten Farbenvergleichung noch eine Verschiedenheit ergeben haben, so ist es nöthig, den beschriebenen Versuch mit Anwendung von mehr oder weniger Normallösung zu wiederholen, bis man endlich den richtigen Punkt getroffen hat. Bei ein wenig Uebung läfst sich dieses leicht erreichen.

Spuren von salpetriger Säure finden sich in sehr vielen Brunnenwassern vor; allein nur Wasser von zweifelhafter Güte, sowie namentlich diejenigen schlecht drainirter Städte, sind reich daran, d. h. enthalten Quantitäten, welche sich durch Zusatz von Diamidobenzoësäure, ohne vorherige Concentration, sofort deutlich nachweisen lassen. In der That sind mir nicht selten derartige Wasser vorgekommen, welche durch dieses Reagens unmittelbar tief orangeroth gefärbt wurden.

Meiner Ansicht nach ist die Gegenwart von salpetriger Säure in einem Wasser, welches für den häuslichen Gebrauch bestimmt ist, im höchsten Grade Bedenken erregend, indem

sie wohl immer darauf hindeutet, dafs dasselbe der Verwesung unterliegende stickstoffhaltige Substanzen enthält. Von diesem Gesichtspunkte aus mufs ich für rathsam halten, dafs bei Analysen von Brunnenwassern auf eine etwaige Gegenwart von salpetriger Säure Rücksicht genommen werde.

Burton on Trent, im April 1870.

Ueber die Constitution des Amygdalins und der Amygdalinsäure;

von *Hugo Schiff.*

Es sind etwa 35 Jahre verflossen, seitdem Wöhler und Liebig den Procefs der Bildung des Bittermandelöls in den bitteren Mandeln dahin aufklärten, dafs das kurz vorher durch Robiquet und Boutron entdeckte Amygdalin unter dem Einflufs des Emulsins in Glycose, Blausäure und Bittermandelöl zerfalle. Das Amygdalin wurde hierdurch das zuerst bekannte Beispiel eines Körpers, welcher Glycose unter seinen Zersetzungsproducten liefert, und noch heute, nachdem bereits eine grofse Anzahl solcher Körper bekannt geworden, wird immer noch, neben dem Salicin, das Amygdalin vorzugsweise als typisches Beispiel eines Glycosids aufgeführt. Die Untersuchungen über die Glycoside bezogen sich bis jetzt namentlich auf die Spaltungsproducte derselben und weniger auf die Frage, in welcher Weise diese Producte gegenseitig gebunden seien. Auf sogenannte Constitutionsformeln für die Glycoside mufste natürlich so lange verzichtet werden, als man nicht eine bestimmtere Ansicht über die Constitution der Glycose selbst aufstellen konnte. Davon

ausgehend, dafs die Glycose als monoaldehydischer Mannit zu betrachten sei, habe ich in einigen vorhergehenden Abhandlungen versucht, Constitutionsformeln für Salicin, Helicin, Populin und Arbutin zu entwickeln, Formeln, welche in einer Anzahl neuer Derivate festere Begründung finden konnten. Dieselben Reactionen leiteten mich auch bei der Aufstellung einer Constitutionsformel für das Amygdalin. Eine solche Formel hat mit Berücksichtigung der Werthigkeit der gegenseitig sich bindenden Elemente namentlich den folgenden Beziehungen Rechnung zu tragen :

1) der Spaltung in Glycose und Hydrocyan-Benzaldehyd;

2) der Beziehung zwischen Amygdalin und Amygdalinsäure;

3) der Bildung der Mandelsäure (Formobenzoylsäure).

Ich glaube, dafs die Constitutionsformel

$$\begin{array}{l} C^6H^7\begin{cases} O \\ (OH)^4 \\ O \end{cases} \\ C^6H^7\begin{cases} (OH)^3 \\ O \end{cases} \\ C^7H^6\begin{cases} O \\ CN \end{cases} \end{array} \quad \text{abgekürzt : } C^{12}H^{14}O^4\begin{cases} (OH)^7 \\ C^7H^6 . CN \end{cases}$$

allen diesen Anforderungen Genüge leistet; sie findet aufserdem in den im Folgenden zu beschreibenden Derivaten ihre Bestätigung.

Die bisher untersuchten Glycoside haben gelehrt, dafs der Wasserstoff der Hydroxyle des Glycoseantheils ohne Schwierigkeit durch Acetyl ersetzt werden könne, wenn man die Glycoside mit Chloracetyl oder Acetanhydrid behandelt. Entwässertes Amygdalin löst sich mit Leichtigkeit in erwärmtem Acetanhydrid auf; erhält man die Lösung einige Zeit etwa bei dem Siedepunkt des Anhydrids, so färbt sie sich schwach gelb. Wird nun nach dem Erkalten überschüssiger reiner Aether zugesetzt, so bleibt der bei Weitem

gröfste Theil gelöst und es scheidet sich nur eine geringe Menge einer farblosen krystallinischen Substanz ab. Die ätherische Lösung wird eingedunstet und mit Wasser versetzt, wobei sich ein weifser, beim Auswaschen mit reinem Wasser rasch krystallinisch werdender Niederschlag abscheidet. Man löst denselben in kochendem Weingeist, entfärbt mit etwas Thierkohle und überläfst die Lösung der Krystallisation. Die sich ausscheidenden langen seideglänzenden Nadeln sind

Heptacetylamygdalin $C^{12}H^{14}O\begin{cases}{}^{4}(O\,.\,C^{2}H^{3}O)^{7}\\ C^{7}H^{6}\,.\,CN.\end{cases}$

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	54,2	54,3
Wasserstoff	5,6	5,4.

Die Zersetzung mittelst Magnesia ergab die folgenden Resultate :

Substanz	Pyrophosphat	Acetyl	Procente
1,118	0,585	0,4532	40,5
0,655	0,341	0,2642	40,3
Für 7 Acetyle berechnen sich			40,1.

Das Heptacetamygdalin löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Weingeist und Aether. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es in der Kälte dieselbe rosenrothe Färbung wie das Amygdalin. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure erfolgt Zersetzung in Essigsäure und die Spaltungsproducte des Amygdalins.

Die bei der Darstellung des Heptacetamygdalins auf Aetherzusatz sich abscheidenden Krystalle geben an Wasser kaum etwas ab, enthalten also kein oder nur sehr wenig unverändertes Amygdalin. Die mit Wasser ausgezogene Masse besteht aus einem Gemenge von minder acetylirten Amygdalinen. Die bei den einzelnen Darstellungen erhaltenen Producte zeigten abweichende Zusammensetzung. Behandelt man Amygdalin mit Acetanhydrid bei 80 bis 90° und setzt

dann Aether zu, so erfolgt eine reichlichere Ausscheidung. Die gewaschene Krystallmasse besteht aus einem Gemenge von Tri-, Tetra- und Pentacetylamygdalin. Hexacetamygdalin scheint bereits in Aether ziemlich löslich zu sein. Ich habe mich mit der Reindarstellung dieser einzelnen Derivate nicht weiter beschäftigt.

Behandelt man entwässertes Amygdalin mit Benzoylchlorür, so tritt je nach der Temperatur eine gröfsere oder geringere Anzahl von Benzoylen in das Amygdalin ein. Bei 120 bis 130° tritt tiefe Bräunung ein und das durch Wasser abgeschiedene Substitutionsproduct ist ein gefärbtes Harz. Zur Ausführung weiter unten anzuführender Versuche bedurfte ich einer besser characterisirten Benzoylverbindung, und ich setzte daher Amygdalin mit Chlorbenzoyl nur einer Temperatur von 70 bis 80° aus. Die Masse färbte sich nur wenig und gab auf Wasserzusatz zuerst ein weifses Harz, welches so lange mit Wasser gewaschen und ausgekocht wurde, als mit den Wasserdämpfen Spuren von Benzoëäther davongingen. Beim Erkalten erhielt man eine weifse, feste, leicht schmelzbare, in Weingeist lösliche, in Wasser ganz unlösliche Verbindung, welche sich bei der Analyse als ein Gemenge von Di- und Tribenzoylamygdalin auswies.

	Kohlenstoff	Wasserstoff
Gefunden	62,7	5,1
Dibenzoylamygdalin verlangt	61,4	5,2
Tribenzoylamygdalin verlangt	63,9	5,0.

Ich habe mich nicht weiter mit der Trennung der beiden Derivate beschäftigt, da ich nur den Zweck hatte, das Verhalten der Benzoylderivate gegen Chlorphosphor und gegen Brom zu studiren.

Erwärmt man ein Gemenge von etwa gleichen Gewichtstheilen Amygdalin und Phosphorpentachlorid, so tritt bereits bei schwacher Temperaturerhöhung der characteristische Ge-

ruch des gasförmigen Chlorcyans auf. Allmälig wird die Masse breiartig, es entweicht Salzsäuregas und es destillirt eine ziemliche Menge Phosphoroxychlorid über. Bittermandelölgeruch tritt dabei nicht auf; in der Retorte bleibt, sobald nur noch wenig Phosphoroxychlorid übergeht, ein braunschwarzer harziger Rückstand. Wird das Oxychlorid mit Wasser zersetzt, so zeigt sich, dafs es *kein* Chlorbenzoyl enthält. Wird das zerkleinerte Harz mit Wasser destillirt, so tritt ebenfalls kein Bittermandelöl auf, aber in dem Destillat sammelt sich allmälig als untere Schicht eine kleine Menge eines dicken gelben Oeles. Wird das Harz nach der Destillation mit Wasser mit Alkohol ausgezogen, so erhält man eine braune Lösung, woraus Wasser wieder ein dickes Oel fällt, welches durch Destillation mit Wasser gereinigt wird. Das mit Wasser und Alkohol extrahirte Harz, der trockenen Destillation unterworfen, entwickelt viel Salzsäure, ein wenig Salmiak und nur noch geringe Mengen aromatischer Substanzen. Ueber 20 Grm. Amygdalin, welche ich diesem Versuche opferte, gaben mir kaum 2 CC. des gelben Oeles. Es zeigte sich stark chlorhaltig, neutral, und entwickelte beim Erwärmen mit Silberoxyd oder gelbem Quecksilberoxyd sogleich Bittermandelöl. Auch bei monatelangem Stehen an der Luft bildete sich darin keine Benzoësäure. Das Oel hat alle Eigenschaften des Chlorobenzols $C^7H^6Cl^2$, es scheint aber noch eine geringe Menge chlorreicherer Derivate zu enthalten, mindestens etwas Benzotrichlorid $C^7H^5Cl^3$; denn beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge erfolgt Bildung einer kleinen Menge von Benzoësäure.

Dieser Versuch lehrt, dafs die bei der normalen Spaltung des Amygdalins als Bittermandelöl auftretende Gruppe in dem Amygdalin selbst nicht in Form von Benzoyl C^7H^5O enthalten gedacht werden kann; denn in solchem Falle hätte es bei der Einwirkung von Chlorphosphor als Benzoylchlorid aus-

treten müssen. In der That, werden die oben erwähnten Benzoylamygdaline, welche Benzoyl an der Stelle von Wasserstoff der Glycose-Hydroxyle enthalten, mit Chlorphosphor in ähnlicher Weise behandelt, so destillirt mit dem Phosphoroxychlorid zugleich Benzoylchlorid über und bei der Zersetzung mit Wasser scheidet sich Benzoësäure aus.

Zum gleichen Resultat führt die Einwirkung des Broms. Ueberläfst man eine concentrirte wässerige Amygdalinlösung bei mittlerer Temperatur der Einwirkung des Broms, so findet man nach 2 bis 3 Tagen am Boden des Gefäfses ein braunes Oel, welches sich bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt, aber es bildet sich dabei keine Benzoësäure. Die Benzoylamygdaline dagegen, im feingepulverten Zustand einige Tage mit wenig Wasser und Brom digerirt, lassen Benzoësäure entstehen.

Endlich ist noch die Einwirkung der Alkalien zu erwähnen, welche mit den Benzoylamygdalinen sehr leicht Benzoate erzeugen, während das Amygdalin nur Amygdalinsäure entstehen läfst. Alle diese Thatsachen lassen es also nicht zu, in dem Amygdalin Benzoyl C^7H^5O anzunehmen.

Die Bildung des Chlorobenzols bei der Einwirkung des Chlorphosphors auf Amygdalin würde sich noch ohne Schwierigkeit erklären lassen, sofern man das Benzaldehyd als solches in dem Amygdalin preexistirend annehmen wollte. Die Einwirkung organischer Basen kann in dieser Beziehung einigen Aufschlufs ertheilen. Ich habe in früheren Untersuchungen gezeigt, dafs namentlich primäre Monamine sich sehr leicht mit Aldehyden umsetzen und z. B. Anilide erzeugen, welche ziemlich resistent sind und jedenfalls der Einwirkung heifsen Wassers widerstehen. Das dem Benzaldehyd entsprechende Anilid bildet sich bereits bei mittlerer Temperatur. Erwärmt man Amygdalin mit Anilin, so erfolgt bei 100° noch keine Einwirkung. Erst bei 160 bis 180° löst

sich das Amygdalin allmälig auf, die Flüssigkeit bräunt sich, wird beim Erkalten dickflüssig, scheidet aber kein Amygdalin mehr ab. Löst man die Masse in etwas Alkohol und versetzt dann mit überschüssigem Aether, so fällt ein braunes Pulver nieder, welches man zur Entfernung etwa anhängenden Anilins nochmals in etwas absolutem Alkohol löst und mit Aether ausfällt. Man erhält so ein zimmtfarbenes nicht krystallinisches Pulver, welches die Elemente des Amygdalins und Anilins minus Wasser enthält :

$$C^{20}H^{27}NO^{11} + C^{6}H^{7}N - H^{2}O = C^{26}H^{32}N^{2}O^{10}.$$

Die Analyse führte zu den folgenden Resultaten :

		gefunden	berechnet
26 C	312	59,1	58,7
32 H	32	6,2	6,0
2 N	28		
10 O	160		
	532.		

Die Verbindung ist in Wasser löslich. Bei dem Versuche, die in heifsem Wasser gelöste Substanz mit Kohle zu reinigen, lieferte das Filtrat beim Eindunsten nichts als Amygdalin. Es war mir hierdurch Zweifel darüber entstanden, ob obiges Anilid nicht dennoch ein Gemenge gewesen sei. Es wurde daher dasselbe Amygdalin nochmals mit Anilin behandelt und dasselbe Resultat erzielt und die Zusammensetzung durch die Analyse controlirt. Beim Kochen mit Wasser erfolgt Zersetzung in Anilin und Amygdalin. Dieses Verhalten des Amygdalinanilids läfst die Annahme nicht zu, es sei im Amygdalin Bittermandelöl präexistirend und das Anilinresiduum ($N . C^{6}H^{5}$) trete an die Stelle des Sauerstoffs des Benzaldehyds. Das Anilid zeigt vielmehr ganz das Verhalten des Glycosanilids, und in ähnlicher Weise ist auch unsere Verbindung aufzufassen nach der Formel :

$$C^6H^7\begin{cases}N.C^6H^5\\(OH)^4\\O\end{cases}$$
$$C^6H^7\begin{cases}(OH)^3\\O\end{cases}\qquad \text{Amygdalinanilid.}$$
$$C^7H^6\begin{cases}O\\CN\end{cases}$$

Auffallend ist, dafs von den zwei Aldehydgruppen der beiden Glycoseelemente nur *eine* der Einwirkung des Anilids zugänglich ist. — Mit Benutzung des Gemenges der niedriger acetylirten Amygdaline habe ich mich überzeugt, dafs diese Substitutionsproducte ebenfalls Anilide zu bilden im Stande sind. Es sind braune nicht krystallisirte Körper, deren nähere Untersuchung vorerst kein Interesse bietet *).

Wir gelangen zu den Beziehungen zwischen Amygdalin, Amygdalinsäure und Mandelsäure. So lange als man das Amygdalin als das Amid der Amygdalinsäure

$$C^{20}H^{27}NO^{11} + H^2O = NH^3 + C^{20}H^{26}O^{12}$$

und die Mandelsäure als mit Benzaldehyd gepaarte Ameisensäure

---

*) Bezüglich der in meinen Abhandlungen angenommenen Betrachtung der Glycose als ersten Aldehyd des (sechssäurigen) Mannits will ich hier noch bemerken, dafs Fittig (Zeitschrift für Chemie 1869, 266) eine andere Ableitung vorgeschlagen hat. Er betrachtet die Glycose als erstes Anhydrid eines Alkohols $C^6H^7(OH)^7$, welcher zwei Hydroxyle an denselben Kohlenstoff gebunden enthalten würde. Entwickelt man die beiden Ableitungsweisen, so sieht man, dafs sie allerdings zu der gleichen Formel für die Glycose führen :

$$\begin{cases}CH^2.OH\\(CH.OH)^4\\CH^2.OH\end{cases}\qquad\begin{cases}CH^2.OH\\(CH.OH)^4\\CH\langle{OH \atop OH}\end{cases}\qquad\begin{cases}CH^2.OH\\(CH.OH)^4\\CH.O\end{cases}$$

Mannit — hypoth. Alkohol — Glycose.

Es ist indessen zu bemerken, dafs die von Linnemann ausgeführte Umwandlung der Rohrzuckerglycose in Mannit durch directe Addition von Wasserstoff doch ohne Zweifel zu Gunsten der von mir gewählten Ableitungsweise spricht.

$$C^8H^8O^3 = C^7H^6O, CH^2O^2$$

betrachtete, konnte Piria das Amygdalin recht wohl als das unter Wasseraustritt entstandene Paarungsproduct von fünf verschiedenen Gruppen ansprechen:

$$2C^6H^{12}O^6 + C^7H^6O + CH^2O^2 + NH^3 = C^{20}H^{27}NO^{11} + 4H^2O.$$

Unter Berücksichtigung des Umstandes, daſs der Formyl- und der Ammoniakrest jedenfalls in näherer Beziehung zum Benzoylrest stehen müſsten, würde man dann etwa folgende Formel für das Amygdalin entwickeln können:

$$\begin{array}{r|l} & O \\ C^6H^7 & (OH)^4 \\ & O \\ & OH \\ C^6H^7 & O \\ & O \\ & O \\ C^7H^5 & CHO \\ & NH^2 \end{array}$$

Diese Formel würde noch begreiflich erscheinen lassen, warum das direct und fester mit dem Benzoylrest verbundene Formyl durch Alkalien nicht in der Form von Formiat eliminirt wird, aber sie erlaubt durchaus nicht eine directe einfache Beziehung zu der jetzt allgemein angenommenen Formel der Mandelsäure $C^7H^6\left\{\begin{array}{l} OH \\ CO^2H \end{array}\right.$ zu erkennen; noch weniger erklärt sie die Bildung der Blausäure bei der Spaltung des Amygdalins; denn beim Erwärmen des letzteren mit verdünnten Säuren könnte wohl Umwandlung der Blausäure in Ameisensäure und Ammoniak, nicht aber die umgekehrte, statthaben. Endlich steht diese Formel in directem Widerspruch mit der Thatsache, daſs *sieben* Acetyle in das Amygdalin eingeführt werden können, sofern die Formel nur fünf Hydroxyle enthält. Es wäre hier allerdings noch die Ausflucht möglich, daſs auch die zwei Wasserstoffe des Amids vertreten würden. Der Umstand, daſs sämmtliche Acetyle

schon sehr leicht beim Erwärmen mit sehr verdünnter Kalilauge herausgenommen werden, spräche nicht zu Gunsten einer solchen Annahme; ein anderer Umstand spricht aber direct dagegen. In der durch Ersetzung von NH^2 durch OH entstehenden Amygdalinsäure müfsten dann nur höchstens *sechs* Wasserstoffe durch Acetyl substituirt werden können. Wir werden aber weiter unten zeigen, dafs auch in die Amygdalinsäure noch *sieben* Acetyle eingeführt werden können. Es ist also die letztere Amygdalinformel zu verwerfen und es kann das Amygdalin nicht als das Amid der Amygdalinsäure aufgefafst werden.

Die Formel, welche ich weiter oben für das Amygdalin vorgeschlagen habe :

$$\begin{matrix} C^6H^7 . O\left\{\begin{matrix}(OH)^4 \\ O\end{matrix}\right. \\ C^6H^7 . O\left\{\begin{matrix}(OH)^3 \\ O\end{matrix}\right. \\ C^7H^6\left\{CN\right. \end{matrix}$$

trägt allen diesen Beziehungen in einfachster Weise Rechenschaft. Zunächst die Spaltung des Amygdalins in Glycose und Hydrocyan-Benzaldehyd, $C^7H^6\left\{\begin{matrix}OH \\ CN\end{matrix}\right.$, welcher sich schon mit warmem Wasser in Blausäure und Bittermandelöl zersetzt. *)

*) Das Benzimid von Laurent, $C^{28}H^{18}N^2O^2$, welches sich ebenfalls im rohen Bittermandelöl vorfindet und sich ähnlich wie der Hydrocyanbenzaldehyd zersetzt, jedoch so, dafs dabei noch freies Bittermandelöl auftritt, scheint eine Verbindung

$$\begin{matrix} C^7H^6\left\{\begin{matrix}CN \\ O\end{matrix}\right. \\ C^7H^6\left\{\begin{matrix}O \\ CN\end{matrix}\right. \end{matrix}\Big\} C^7H^6$$

zu enthalten. — Der Hydrocyanbenzaldehyd stellt ein Cyanhydrin dar, und ich habe gefunden, dafs Benzaldehyd sich auch direct mit Chlorwasserstoff vereinigt und damit ein dickes bräunliches Oel bildet, welches sich in der Wärme wieder in seine Componenten zersetzt. Auch die bei Einwirkung von Chlor auf Benz-

Wird Amygdalin mit verdünnter Salzsäure unterhalb der Siedetemperatur digerirt, so tritt ebenfalls Spaltung in Glycose und Hydrocyanbenzaldehyd ein, aber die Salzsäure wirkt zugleich auf das Cyan des letzteren und es bildet sich Mandelsäure :

$$C^7H^6\begin{cases}OH\\CN\end{cases} + 2\,H^2O + HCl = C^7H^6\begin{cases}OH\\CO\,.\,OH\end{cases} + NH^4Cl.$$

Wird dagegen Amygdalin mit Substanzen behandelt, welche nur auf das Cyan wirken, ohne die Spaltung zu veranlassen, wie z. B. Baryt- oder Kalkwasser, so bleibt die entstehende Mandelsäure mit der Glycose verbunden und es entsteht :

$$\text{Amygdalinsäure}\quad \left.\begin{array}{l} C^6H^7\,.\,O\begin{cases}(OH)^4\\O\end{cases}\\ C^6H^7\,.\,O\begin{cases}(OH)^3\\O\end{cases}\\ C^7H^6\begin{cases}CO\,.\,OH\end{cases}\end{array}\right\} = C^{20}H^{28}O^{13}.$$

Die in dieser Weise entwickelte Formel der Amygdalinsäure ist mit der von Wöhler und Liebig angenommenen nicht identisch, sondern unterscheidet sich von derselben durch Mehrgehalt von $\frac{1}{2}$ H^2O. Nun ist die Amygdalinsäure selbst als sehr hygroscopische Substanz nicht zur Analyse geeignet und auch die Salze dieser Säure lassen sich nur in Form von nicht krystallinischen gummösen Massen erhalten.

---

aldehyd zuerst entstehende Verbindung $C^{14}H^{11}ClO^2$ kann durch directe Addition von Benzaldehyd und Chlorbenzoyl erhalten werden. Beide Verbindungen sind analog der Cyanverbindung als

$$C^7H^6\begin{cases}OH\\Cl\end{cases} \text{ und } C^7H^6\begin{cases}O\,.\,C^7H^5O\\Cl\end{cases}$$

zu betrachten. Der bei Einwirkung von Chlorgas zugleich auftretende s. g. Benzoësäure-Benzaldehyd entsteht dann in Folge der weiteren Umsetzung :

$$C^7H^6\begin{cases}O\,.\,C^7H^5O\\Cl\end{cases} + C^7H^5O\,.\,OH = HCl + C^7H^6\begin{cases}O\,.\,C^7H^5O\\O\,.\,C^7H^5O\end{cases}$$

Ich werde später Weiteres über diese Verbindungen mittheilen.

Die einzige, noch zur Analyse passende Verbindung, welche auch von Wöhler und Liebig zur Aufstellung der Formel benutzt wurde, ist das bei 190⁰ getrocknete Baryumsalz, und gerade hier stimmen die gefundenen Werthe besser mit meiner Formel der Amygdalinsäure, als mit der s. Z. von Wöhler und Liebig gewählten.

			W. u. L.	$C^{40}H^{26}BaO^{25}$
20 C	240	44,1	44,35	44,91
27 H	27	5,0	5,03	4,86
Ba	68,5	12,6	12,69	12,81
13 O	208	38,3	—	37,42
	543,5	100,0		100,00.

Wollte man $\frac{1}{2}H^2O$ weniger in der Formel annehmen, so könnte diefs höchstens auf Kosten der Hydroxyle der Glycose geschehen. Wir werden aber sogleich sehen, dafs auch in die Amygdalinsäure noch sieben Acetyle eingeführt werden können, und gerade die Zusammensetzung dieser Acetylderivate spricht zu Gunsten der hier entwickelten Formel der Amygdalinsäure.

Wöhler und Liebig beschreiben die Amygdalinsäure als eine gummiartige, nur nach längerem Aufbewahren an einem warmen Orte Spuren von Krystallisation zeigende Masse. Ich stellte die Amygdalinsäure nach der bekannten Vorschrift dar, nahm aber zu einer Operation nicht mehr als je 20 bis 30 Grm. Amygdalin. Beim Ausfällen des Baryts durch verdünnte Schwefelsäure wurde namentlich darauf geachtet, keine Spur der letzteren überschüssig zuzusetzen; es wurde dann bei höchstens 80⁰ bis zur Syrupconsistenz und ferner im Vacuo über Schwefelsäure verdunstet. In dieser Art erhielt ich die Amygdalinsäure als vollkommen weifse krystallinische, dem schwammig aufgeblasenen Chlorcalcium ähnliche Masse, welche an der Luft mit grofser Begierde Wasser anzog und zerflofs.

Die Amygdalinsäure löst sich etwas weniger leicht in Acetanhydrid auf, als das Amygdalin; wenigstens scheint sie der Einwirkung des Anhydrids etwas schwieriger zugänglich zu sein. Diesem Umstande wird man es wahrscheinlich zuschreiben dürfen, dafs man, je nachdem man die Temperatur auf 70 bis 80° oder etwa beim Siedepunkt des Anhydrids erhält, zu zwei Verbindungen von constanter Zusammensetzung gelangt, während das Amygdalin namentlich bei der ersteren Temperatur nur ein Gemenge mehrerer Acetylderivate gab.

Erwärmt man Amygdalinsäure mit überschüssigem Acetanhydrid zuerst im Wasserbade, bis sich Alles gelöst hat und dann einige Stunden an einem Rückflufsapparat zum Sieden, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, welche weder beim Erkalten noch auf Aetherzusatz etwas absetzt. Man destillirt den gröfsten Theil des überschüssigen Anhydrids aus dem Oelbade bei etwa 120° in einem Apparate ab, welcher mit einer Filtrirpumpe in Verbindung gesetzt ist, und erhält so einen terpenthinähnlichen klären gelben Rückstand, welcher in der Wärme einen eigenthümlichen Honiggeruch entwickelt. Diese Masse wird mehrmals mit Wasser durchgeknetet, um sie von anhängender Essigsäure zu befreien. Die gelbe, nunmehr fest gewordene Substanz wird in warmem Alkohol gelöst, die Lösung mit etwas Thierkohle entfärbt und zur Abscheidung des Gelösten am Einfachsten in das mehrfache Volum Wasser unter Umrühren eingegossen. Das sich ausscheidende weifse stärkmehlhaltige Pulver ist reine

$$\text{Heptacetylamygdalinsäure, } C^{12}H^{14}O^{4}\begin{cases}(O\,.\,C^{2}H^{3}O)^{7}\\ C^{7}H^{6}\,.\,CO^{2}H\end{cases} = C^{34}H^{42}O^{20}.$$

Die im Vacuo über Schwefelsäure getrocknete Verbindung verliert beim Erwärmen kein Wasser mehr und ist an der Luft unveränderlich. Sie löst sich nicht in Wasser, ist ziemlich löslich in Aether und sehr löslich in heifsem Weingeist. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich ein Theil

in amorpher Form ab. Auch beim Erwärmen hat sie den Character einer nicht krystallisirten Substanz. Sie erweicht allmälig und bildet bei 110° eine gelbe durchscheinende Masse, welche oberhalb dieser Temperatur etwas Essigsäure verliert. Beim Erkalten erstarrt sie glasartig. Die weingeistige Lösung entwickelt auf Zusatz von etwas Schwefelsäure schon bei schwacher Erwärmung Essigäther. Mit stärkeren Basen erfolgt zum Theil schon bei mittlerer Temperatur Zersetzung in Acetat und Amygdalat. Die Analyse ergab folgende Resultate :

	Berechnet		Gefunden
34 C	408	53,0	52,8
42 H	42	5,5	5,6
20 O	320	41,5	—
	770	100,0.	

Wichtigeren Aufschlufs über die Zusammensetzung giebt die Zersetzung mittelst Alkalien. Die Zersetzung mittelst Magnesia, wie ich sie bei den Salicinderivaten anwandte, führte zu den folgenden Zahlen :

1,093 Grm. gaben 0,650 Pyrophosphat = 0,233 Magnesia = 21,3 pC.

Es zersetzt sich also ein Molecul der Verbindung in 7 Mol. Magnesiumacetat und 1 Mol. Amygdalat.

$$\frac{C^{34}H^{42}O^{20} = 770}{4\,MgO = 160} = 20{,}8 \text{ pC.}$$

Diese Deutung der Magnesiaanalyse mufste mit einer Base controlirt werden, bei welcher man gewifs war, dafs die Zersetzung mit Leichtigkeit und vollständig in obiger Weise stattfinde. Die Zersetzung mittelst Normalkalilösung hatte ich bereits bei den Salicinderivaten versucht, aber die hier auftretenden Zersetzungsproducte (Saligenin und Salicylaldehyd) zersetzten sich in der warmen alkalischen Flüssigkeit, nahmen hierbei wechselnde Mengen von Alkali in Anspruch, und die gefärbten Producte erschwerten aufserdem

die genaue Erkennung des Sättigungspunktes. Aus diesen Gründen mufste bei jener Verbindung die Analyse mittelst Normalkali verlassen werden. Bei den Derivaten der Amygdalinsäure lieferte Normalkali sehr gute Resultate. Man umging aufserdem jede weitere Rechnung, indem die verbrauchten Cubikcentimeter Kalilösung zugleich die in der angewandten Menge Substanz enthaltene Anzahl von Säureradicalen repräsentirten. Wie man aus dem Folgenden ersieht, verbraucht ein Molecul Amygdalinsäure (= 770) 8 CC. Kali, entsprechend 8 Säureradicalen, worunter also 7 Acetyle.

1,455 Grm. sättigten 15 CC. Normalkali.

770 : 8 = 1,455 : 15,1.

0,954 Grm. desselben Präparats, einige Zeit mit Alkohol gekocht, sättigten 9,6 CC. Normalkali.

770 : 8 = 954 : 9,9.

0,896 Grm., welche sich aus weingeistiger Lösung, die einige Zeit im Kochen erhalten worden, beim Erkalten abgesetzt hatten, sättigten 9 CC.

770 : 8 = 896 : 9,3.

Man sieht hieraus, dafs schon beim Kochen der weingeistigen Lösung anfangende Zersetzung eintritt, und der Geruch nach Essigäther war in der That deutlich zu erkennen.

Eine weitere Bestätigung vorstehender Analysen ergab sich bei dem Versuche, das Baryumsalz der Säure darzustellen. Barytwasser löst die Säure in der Kälte nur höchst langsam. Man verfuhr also in der Art, dafs man die weingeistige Lösung der Säure unter Umrühren in überschüssiges, etwas erwärmtes Barytwasser gofs, den Barytüberschufs durch Kohlensäure entfernte und dann bei etwa 60 bis 70° abdampfte. Der nicht deutlich krystallinische Rückstand wurde zunächst bei 100° und dann noch im Vacuo getrocknet.

1,194 Grm. gaben 0,780 Baryumsulfat = 38,5 pC. Ba.

1,193 Grm. eines zweiten Präparats gaben 0,775 Baryumsulfat = 38,3 pC. Ba.

Man ersieht hieraus, dafs schon schwach erwärmtes Barytwasser vollständige Zersetzung bewirkt; das analysirte Salz bestand aus einem Gemenge von Acetat und Amygdalat.

$$7\,BaC^4H^6O^4 = 1792$$
$$BaC^{40}H^{54}O^{26} = 1088$$
$$2880$$

enthalten 8 Ba = 1098 = 38,13 pC.

Setzt man Amygdalinsäure mit einer zur vollständigen Lösung hinreichenden (allmälig zuzusetzenden) Menge von Acetanhydrid etwa zehn Stunden lang einer Temperatur von 70 bis 80° aus und zersetzt dann die Lösung nach dem Erkalten mit wenig Wasser, so scheidet sich eine weifse harzige Masse aus, welche man noch zwei Male mit wenig Wasser durchknetet, um die Essigsäure zu entfernen. Man löst dann in einer kleinen Menge Alkohol, verdunstet die Lösung bis zur Consistenz eines dicken Syrups und bringt diesen ins Vacuum über Schwefelsäure. Man erhält in dieser Weise eine vollkommen weifse silberglänzende blätterige spröde Glasmasse von Tetracetamygdalinsäure, welche noch ein Molecul Wasser zurückhält, entsprechend der Formel :

$$C^{12}H^{14}O^4\begin{cases}(O\,.\,C^2H^3O)^4\\(OH)^3\\C^7H^6\,.\,CO^2H\end{cases} + H^2O.$$

	Berechnet		Gefunden
28 C	336	50,75	50,77
38 H	38	5,74	5,73
18 O	288	43,51	—
	662	100,00.	

Das Molecul Wasser entweicht erst bei 100°, aber zugleich treten Dämpfe von Essigsäure als ein Zeichen anfangender Zersetzung auf. Ein Präparat, welches mehrere Stunden bei 100° im Luftbade erhalten worden, ergab 51,4 pC. C und 5,7 pC. H, während die wasserfreie Verbindung 52,2 pC. C und 5,6 pC. H verlangt. Bei weiterem Trocknen verminderte sich der Gehalt an Kohlenstoff.

Die Zersetzung der wasserhaltigen Verbindung mit Magnesia und mit Kali ergab folgende Resultate :

2,384 Grm. gaben 1,040 Pyrophosphat = 0,373 Magnesia = 15,6 pC.

$$\frac{C^{28}H^{38}O^{18} = 662}{2^1/_2\,MgO = 100} = 15{,}1 \text{ pC.}$$

0,860 Grm. sättigten 6,6 CC. Normalkalilösung.

662 : 5 = 860 : 6,5.

1,068 Grm. sättigten 8,3 CC. Kalilösung.

662 : 5 = 1068 : 8,1.

Aus diesen Analysen, welche übrigens bezüglich der Zusammensetzung der Verbindung keinen Zweifel lassen, scheint hervorzugehen, dafs sie eine kleine Menge einer höher acetylirten Amygdalinsäure enthielt.

In ihren Eigenschaften nähert sich die Tetracetamygdalinsäure auch insofern der Amygdalinsäure, als sie an der Luft Wasser anzieht und klebrig wird, ohne jedoch zu zerfliefsen. Sie ist etwas löslich in Wasser, viel löslicher in Aether und in Alkohol. Die alkoholische Lösung verhält sich gegen Schwefelsäure und gegen Barytwasser wie diejenige der Heptacetamygdalinsäure. — Die weingeistigen Lösungen der acetylirten Amygdalinsäuren geben mit weingeistigen Lösungen von basischem Bleiacetat keine Niederschläge. — Die Acetylamygdalinsäuren mit Anilin erhitzt, geben zur Bildung von Aniliden Veranlassung, welche sich als amorphe braune Pulver abscheiden lassen. Die mit verschiedenen Präparaten erhaltenen, ziemlich von einander abweichenden analytischen Resultate lassen ersehen, dafs mindestens zwei und vielleicht drei Anilinresidua in die betreffenden Verbindungen eintreten können.

Florenz, Istituto superiore, März 1870.

Neue Synthese des Guanidins;

von *G. Bouchardat* *).

Bekanntlich reagirt das Ammoniakgas mit Lebhaftigkeit auf das Chlorkohlenoxydgas ein, im Verhältnifs von 4 Vol. des ersteren auf 1 Vol. des letzteren. Natanson hat festgestellt, dafs sich hierbei neben Chlorammonium Harnstoff bildet:

$$C_2O_2Cl_2 + 4\,NH_3 = C_2H_4N_2O_2 + 2\,NH_4Cl,$$

d. h. normales Carbamid:

$$C_2H_4N_2O_2 = C_2H_2O_6 + 2\,NH_3 - 2\,H_2O_2.$$

Bei der Wiederholung dieses Versuches habe ich die Bildung von Harnstoff bestätigt gefunden, aber auch die verschiedener Amide der Kohlensäure und namentlich des Guanidins

$$C_2H_5N_3 = C_2H_2O_6 + 3\,NH_3 - 3\,H_2O_2$$

erkannt.

In dieser Verbindung ist das Verhältnifs zwischen der Kohlensäure und dem Ammoniak ein kleineres, als in dem Harnstoff; auch bilden sich zugleich mit ihr kohlensaures Ammoniak und andere condensirtere Amide der Kohlensäure, wie die Cyanursäure $C_6H_3N_3O_6$ oder vielmehr ihr Ammoniaksalz und die Melanursäure $C_6H_4N_4O_4$, welche das erste Amid der Cyanursäure repräsentirt, und ich glaube, dafs eine eingehendere Untersuchung das Cyanamid und die meisten anderen Amide der Kohlensäure finden lassen würde.

Ich habe das Ammoniak auf etwa 150 Liter Chlorkohlenoxydgas einwirken lassen; das hierbei entstehende Salzgemenge wurde erst mit Alkohol, dann mit kaltem Wasser erschöpft. Ich habe eine unlösliche Substanz (Melanursäure

*) Compt. rend. LXIX, 961.

und Cyanursäure) und zwei Lösungen erhalten, in welchen der Harnstoff und das Guanidin enthalten sind.

1) Guanidin. — Die wässerige Lösung gab, genau neutralisirt und eingedampft, successive Ausscheidungen von Chlorammonium, welchem etwas Cyanursäure beigemengt war; die letzten Portionen wurden mit dem in Alkohol löslichen Producte vereinigt. Dieses Product wurde nach genauer Neutralisation zweimal mittelst absoluten Alkohols gereinigt, welcher den Harnstoff und das chlorwasserstoffsaure Guanidin auflöste. Letzteres wurde durch Digeriren der Lösung mit schwefelsaurem Silber zu schwefelsaurem Guanidin umgewandelt. Es wurde eingedampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt; das ungelöst Bleibende, welches schwefelsaures Guanidin und etwas schwefelsaures Ammoniak enthielt, wurde mit einem geringen Ueberschusse von Barytwasser behandelt; nach dem Erhitzen bis zum Sieden wurde ein Strom von Kohlensäure hindurchgeleitet. Die filtrirte Flüssigkeit wurde zur Verjagung der letzten Spuren von kohlensaurem Ammoniak eingedampft; der Rückstand wurde von Neuem in derselben Weise behandelt. Die Lösung von kohlensaurem Guanidin wurde mit Schwefelsäure genau neutralisirt und nach genügendem Concentriren mit starkem Alkohol versetzt; es schied sich eine gewisse Menge schwefelsaures Guanidin aus, welches die krystallinische Form annahm; dieser Körper gab bei der Analyse Zahlen, welche mit den der Formel $S_2O_6\,2(C_2H_5N_3)H_2O_2$ entsprechenden nahezu stimmten.

2) Harnstoff. — Diese Substanz wird bei dem Verdampfen der vorhergehenden, von dem schwefelsauren Guanidin getrennten Flüssigkeiten erhalten. Ich verweile nicht bei ihr.

3) Melanursäure. — Das in kaltem Wasser unlösliche Product ist eine weifsliche Masse. Man reinigt sie durch Auflösen in einer grofsen Menge heifsen Wassers in der

Hitze; bei dem Erkalten scheiden sich feine Nadeln aus, welche sich zu weifsen Flocken vereinigen. Dieser Körper, welcher in verdünntem wässerigem Kali, in Salpetersäure und Salzsäure löslich ist, zeigt die Eigenschaften der Melanursäure $C_6H_4N_4O_4$, und die Analyse ergiebt zu dieser Formel stimmende Zahlen.

4) *Cyanursäure.* — Die Mutterlaugen von der Melanursäure geben eingedampft noch eine gewisse Menge von dieser Säure; dann scheiden sich kleine Krystalle von einer anderen Substanz aus, welche gereinigt die Zusammensetzung der Cyanursäure und ihre hauptsächlichsten Reactionen zeigt; mit einer ammoniakalischen Lösung von schwefelsaurem Kupfer giebt sie einen violetten Niederschlag.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck.

---

7) Ueber isomere Kresole;

von *L. Barth.*

Seit der Publication meiner Abhandlung über die Einwirkung von schmelzendem Kali auf Toluolsulfosäure sind Untersuchungen von Engelhardt und Latschinoff veröffentlicht worden, welche den gröfsten Theil der Aufgabe, die ich mir in der genannten Abhandlung gestellt hatte, gelöst haben *). Auch Körner in Palermo **) hat sich mit

*) Zeitschrift für Chemie 1869, S. 615.

**) Fatti per servire alla determinazione del luogo chimico nelle sostanze aromatiche; Palermo 1869, p. 50.

ähnlichen Versuchen beschäftigt. Ich will daher, anknüpfend an eine spätere Mittheilung über diesen Gegenstand, die ich in der Section für Chemie bei Gelegenheit der Naturforscherversammlung in Innsbruck gemacht habe *), nur noch einige Versuche beschreiben, die zur Ergänzung der bisher über diesen Gegenstand gemachten Erfahrungen dienen können.

Die Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Toluol bei gewöhnlicher Temperatur verläuft unter Bildung von zwei isomeren Toluolsulfosäuren, die durch fractionirte Krystallisation ihrer Kalisalze, wie Engelhardt und Latschinoff angegeben haben und wie auch ich gefunden hatte, getrennt werden können. Eine dritte isomere Säure scheint bei dieser Behandlung nicht gebildet zu werden, wenigstens lieferten die Krystallisationen aus den letzten Mutterlaugen immer wieder beim Umkrystallisiren Salze der schon erwähnten zwei Säuren.

Die Reindarstellung des in prachtvollen Krystallen des Orthotypensystems krystallisirenden, zuerst anschiefsenden Kalisalzes, das Engelhardt und Latschinoff αtoluolsulfosaures Kali nennen, gelingt leicht, schwieriger die des später auskrystallisirenden βtoluolsulfosauren Salzes.

Schmilzt man die reinen Salze mit Kalihydrat zusammen, so geht die Vertretung von $SH\Theta_3$ durch ΘH ziemlich glatt von statten, und der Umstand, dafs ich früher neben unreinem Kresol vornehmlich zwei Säuren erhalten hatte, erklärt sich einfach dadurch, dafs bei einem Gemische beider toluolsulfosauren Salze der richtige Punkt im Unterbrechen der Reaction nicht so leicht gefunden werden konnte, weil sich beide Salze nicht mit gleicher Leichtigkeit zersetzen.

Es gelingt auf diese Weise, aus den Salzen 94 bis 95 pC. der theoretischen Menge Kresol zu gewinnen und die Quan-

*) Tagblatt der Naturforscherversammlung 1869, S. 199; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1869, S. 651.

tität der entsprechenden Säure auf ein Minimum herabzudrücken.

Aus dem schön krystallisirten, zuerst sich ausscheidenden Salze erhält man neben Kresol nur Paraoxybenzoësäure und niemals eine Spur Salicylsäure.

Die Paraoxybenzoësäure wurde so getrennt, dafs der ätherische Auszug der Schmelze mit wässerigem kohlensaurem Ammon bis zur alkalischen Reaction versetzt wurde. Im Aether bleibt so nur Kresol gelöst, das für sich gewonnen wird. Die ammoniakalische Lösung wird angesäuert und durch Aether derselben die Paraoxybenzoësäure neben Spuren von Kresol, die vom kohlensauren Ammon aufgenommen wurden, entzogen.

Dieses schön krystallisirende Kalisalz mufs daher als von der Toluolparasulfosäure stammend angesehen werden und ist diese Bezeichnung der näheren Lagerung der Bestandtheile entsprechender, als die früher gewählte.

Das der genannten Sulfosäure entsprechende Kresol ist demgemäfs als Parakresol zu bezeichnen.

Seine Eigenschaften sind schon von Engelhardt und Latschinoff angegeben worden, die ich gröfstentheils bestätigen kann. Ist es ganz rein, so erstarrt es schon beim Auskühlen nach dem Destilliren, schmilzt bei 36° C. und erstarrt bei 34°. Es siedet bei 197°, ist aber schwierig ganz wasserfrei zu erhalten, ein Umstand, der den Siedepunkt um ein Geringes herabdrücken kann. Die Krystalle desselben sind theils federbartartig, namentlich da, wo der Dampf des Kresols sich condensirte, theils massivere dicke Prismen. Bei gestörter Krystallisation erscheint die Masse körnig.

Das Kresol löst sich nur wenig in wässerigem kohlensaurem Ammon, eben so schwierig in Wasser, ziemlich leicht dagegen in Ammoniak. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung; mit Salpetersäure färbt sie

sich gelb, dann, bei weiterem Zusatz von Salpetersäure, entsteht eine flockig krystallinische Ausscheidung von Nitroproduct.

Erhitzt man dieses reine Kresol mit überschüssigem Kalihydrat, so bildet sich zunächst die Kaliverbindung, die als Oel auf der übrigen Kalimasse schwimmt; nach längerem Erhitzen verwandelt es sich aber unter Wasserstoffentwickelung in paraoxybenzoësaures Kali, das ebenfalls geschmolzen oben aufschwimmt. Das Ende der Reaction ist nicht ganz leicht zu erkennen. Wenn man die angesäuerte Schmelze mit Aether auszieht und den Aether verdampft, so bemerkt man einen scharf stechenden Geruch, ähnlich dem des Senföls. Nachdem der Aether entfernt ist, bleibt eine weifse Krystallmasse, die nach einmaligem Umkrystallisiren sich als reine Paraoxybenzoësäure erweist. Schmelzpunkt 210°.

Es ist somit bewiesen, dafs die Oxydation der Methylseitenkette durch Kali erfolgen kann, ohne dafs gleichzeitig eine andere Substitution, wie von $SH\Theta_3$ durch ΘH erfolgen mufs.

Das leichter lösliche toluolsulfosaure Salz hält hartnäckig auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren noch geringe Quantitäten der Paraverbindung zurück. Engelhardt und Latschinoff bemerken ebenfalls, dafs es ihnen nicht gelungen sei, daraus ein reines Kresol abzuscheiden.

Das Salz wurde durch fortgesetztes Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser (30 mal) so weit gereinigt, dafs die äufseren Formen, die Beobachtung unter dem Mikroscope und der Wassergehalt (das Parasalz krystallisirt mit 1 Mol., das leichter lösliche mit $^1/_2$ Mol. $H_2\Theta$) keine Beimengung des ersteren Salzes mehr andeuteten. Gefunden $H_2\Theta$: 4,2; berechnet nach der Formel ($\mathrm{G_7H_7SHO_3} + {}^1/_2\, H_2\Theta$) 4,1 pC. Wasser.

Beim vorsichtigen Schmelzen mit Kali giebt es der Hauptmasse nach Kresol, neben Krystallen, die sich als Gemische von Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure erwiesen. Diese Säuren wurden vom Kresol durch kohlensaures Ammon, wie oben beschrieben, getrennt. Aus der Anwesenheit der Paraoxybenzoësäure konnte man schliefsen, dafs auch das erhaltene Kresol mit Parakresol verunreinigt sei. Es siedete bei 189 bis 190°. Bei — 38° längere Zeit erhalten, setzte es Krystallwarzen an, die nach und nach die ganze Masse erfüllten. Mehrmals geschmolzen und wieder erstarren gelassen, wurde es schliefslich schon bei — 20° fest und bei + 1° noch nicht vollständig flüssig. In wässerigem Ammoniak löst es sich leicht, schwieriger in kohlensaurem Ammon und in Wasser. Mit Eisenchlorid giebt die wässerige Lösung eine blaue, nach einiger Zeit trübe mifsfarbig werdende Farbenreaction. Salpetersäure erzeugt eine gelbliche Färbung, viel weniger intensiv, als die der entsprechenden Paraverbindung; nach einiger Zeit und bei mehr Säurezusatz entsteht eine bräunliche Trübung. Mit Kali geschmolzen lieferte es Salicylsäure und etwas Paraoxybenzoësäure. Es war demnach ein Gemisch von Parakresol mit einem neuen, der Salicylsäure angehörenden Kresol, das wohl am Besten Metakresol genannt wird.

Die Menge der bei der Behandlung mit Kali erhaltenen Paraoxybenzoësäure ist manchmal nicht unbeträchtlich, so dafs man in Zweifel sein kann, ob sie einer dem Metasalz ursprünglich beigemischten, durch Krystallisation davon nicht zu trennenden Quantität von Parasalz ihre Entstehung verdankt, oder ob nicht vielleicht eben durch das Umkrystallisiren oder bei anfänglichem Erhitzen mit Kali ein theilweiser Uebergang von Meta- in Parasalz stattfindet, ähnlich wie ihn Kekulé für die betreffenden Phenolsulfosäuren nachgewiesen hat. Es scheint daher nicht möglich, auf diese

Weise reines Metakresol zu erhalten, und man wird zur Darstellung desselben auf einen anderen Weg angewiesen sein.

Da das Kresol aus Thymol von Engelhardt u. Latschinoff als bestimmt verschieden von den beiden vorhin beschriebenen isomeren erkannt wurde, so mufs es der Orthoreihe angehören und der Oxybenzoësäure entsprechen. Ich habe dasselbe nach dem Verfahren von Engelhardt und Latschinoff dargestellt. Dabei beobachtete ich, dafs die Ausbeute an Kresol nicht immer gleich ist, und dafs bald mehr, bald weniger des höher siedenden Oels, dessen Engelhardt und Latschinoff Erwähnung thun, erhalten wurde. Das gewonnene Kresol erstarrte noch nicht in einer Mischung von starrer Kohlensäure und Aether, sondern wurde dabei nur zu einer zähen Masse. Es hatte einen Stich ins Gelbliche und siedete zwischen 195 und 200°. Mit Eisenchlorid giebt die wässerige Lösung eine bläuliche Färbung. Salpetersäure, in geringer Menge derselben zugesetzt, giebt eine gelbe Trübung; nach Zusatz einer gröfseren Quantität tritt heftige Reaction ein und die Masse wird dunkel braunschwarz. In Wasser und kohlensaurem Ammon ist das Orthokresol schwer löslich, auch in Ammoniak scheint es sich schwieriger als die beiden anderen Kresole zu lösen. Uebrigens habe ich auch dieses Kresol nie ganz rein erhalten können. Immer zeigten die Analysen einen höheren C-Gehalt, der auf eine Verunreinigung mit einem kohlenstoffreicheren Körper schliefsen liefs. Auch der nicht constante Siedepunkt spricht für ein Gemenge. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird es schwierig angegriffen. Nach längerer Einwirkung erhält man aber aus dem ätherischen Auszuge der Schmelze Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle farblos erscheinen, den Habitus der Oxybenzoësäurekrystalle besitzen, süfs von Geschmack sind, bei 200° schmelzen und ohne Krystallwasser krystallisiren. Sie sind

demnach als Oxybenzoësäure anzusprechen und das Kresol aus Thymol mufs als Orthokresol bezeichnet werden.

Aus den Mutterlaugen erhält man noch eine geringe Menge Oxybenzoësäure, verunreinigt mit einem anderen Körper, der eine bräunlichrothe Eisenreaction zeigt und durch Bleizucker fällbar ist. Der geringen Quantität desselben wegen konnte ich keine nähere Untersuchung damit anstellen. Seine Entstehung verdankt er wohl dem C-reicheren Körper, der dem Kresol noch beigemengt war.

Das schon erwähnte höher siedende Oel scheint ebenfalls ein Gemisch von zwei oder mehr Substanzen zu sein, wofür ebenfalls der nicht constante, von 200 bis 230° steigende Siedepunkt spricht. Analysen dieses Oels gaben Zahlen, die sich denen, welche die Formeln $C_8H_{10}O$ und $C_9H_{12}O$ oder ein Gemisch beider verlangen, sehr nähern. Die Entstehung dieser Körper aus dem Thymol kann man sich dadurch erklären, dafs, statt wie bei der Erzeugung von Kresol Propylen, so in einem Falle blofs Methylen, in anderen Aethylen abgespalten würde. Eben so leicht möglich ist es aber, dafs das Ganze nur ein wechselndes Gemenge von Kresol mit unzersetztem Thymol darstellt. Um diese Frage zu entscheiden, müfsten sehr bedeutende Quantitäten davon zu Gebote stehen.

Es sei hier bemerkt, dafs ich, um die chemische Natur des Thymols aufzuklären, schon vor längerer Zeit Versuche angestellt habe, um characteristische Oxydationsproducte daraus zu erhalten. Kam ihm wirklich die nach den bisher angestellten Versuchen wahrscheinliche Formel $C_6H_3\begin{cases}OH\\CH_3\\C_3H_7\end{cases}$ zu, so mufste unter gewissen Umständen daraus eine zweibasische Säure zu erhalten sein, wahrscheinlich ein Hydroxylsubstitutionsglied einer der bekannten Phtalsäuren.

Salpetersäure, auch in sehr verdünntem Zustande (1 Th. Säure auf 10 Th. Wasser), verwandelt das Thymol in ein gelbes Harz, unkrystallinisch, in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich und beim Verdunsten dieser Lösungen sich wieder in amorphem Zustande ausscheidend. Der Körper ist ein Nitroproduct, aber in keine für die Analyse taugliche Form zu bringen.

Chromsaures Kali und Schwefelsäure wirken sehr heftig auf Thymol ein; es entsteht ebenfalls ein in der Kälte festes, in der Hitze zähweiches Harz, vollkommen amorph.

Auch schmelzendes Kali verwandelt einen grofsen Theil des Thymols in harzige Massen, während ziemlich viel uncondensirbare Dämpfe entweichen; aber ein, wenn auch kleinerer Theil entzieht sich der Verharzung und die Schmelze giebt an den Aether krystallisirte Substanzen ab, die sich als Gemische von wahrscheinlich neuen Säuren erwiesen, deren Trennung mit vielen Schwierigkeiten verbunden ist.

Ich bin mit der Untersuchung derselben beschäftigt und hoffe in Bälde darüber berichten zu können.

Zum Schlusse erwähne ich noch einiger Versuche, die ich anstellte, um vom Kresol durch das Zwischenglied der Sulfosäure zum Orcin oder zu Isomeren desselben zu gelangen.

Obwohl alle drei Kresole in dieser Weise in den Kreis der Untersuchung gezogen wurden, so konnten doch vornehmlich nur die aus Kresolparasulfosäure entstehenden Producte, und auch diese nicht ganz vollständig, studirt werden, da mir nur Parakresol in einigermafsen genügender Quantität und vollkommener Reinheit zu Gebote stand.

Parakresolsulfosäure wurde durch 20stündiges Erwärmen von Kresol mit englischer Schwefelsäure auf 80 bis 90°, bis

beim Verdünnen mit Wasser und Absättigen mit kohlensaurem Kalk kein Geruch nach Kresol mehr bemerklich war, dargestellt. Zum Ueberflusse wurde die saure Masse noch vor der Zugabe des kohlensauren Kalks mehrmals mit Aether geschüttelt, um Spuren von etwa unangegriffenem Kresol zu entfernen. Aus dem Kalksalz wurde dann das Kalisalz erzeugt, das inzwischen schon von Engelhardt und Latschinoff beschrieben worden ist. Mit Kali erhitzt verschmilzt letzteres unschwer, doch ohne besondere Erscheinung; daher es nicht leicht ist, den richtigen Moment im Unterbrechen der Reaction zu treffen. Nach dem Absättigen und Behandeln mit Aether hinterläfst derselbe eine krystallinische, noch braun gefärbte Masse, die in Wasser gelöst, von etwas Schmiere filtrirt und mit Bleizucker gefällt wird. Der Niederschlag ist gelblich von Farbe. Er, sowie das davon abgelaufene Filtrat werden entbleit und die von Schwefelwasserstoff befreiten Lösungen wieder mit Aether ausgeschüttelt, da das Eindampfen im Wasserbade die Flüssigkeit dunkler färbte. Die aus dem Niederschlag erhaltenen Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisiren die Formen der Protocatechusäure, den Schmelzpunkt 198°, gaben mit Eisenchlorid die schön grüne, durch Soda blau, dann roth werdende Färbung, und bei der Analyse der getrockneten Substanz

	gefunden	$\Theta_7H_6\Theta_4$
Θ	54,3	54,5
H	4,0	3,9.

Die lufttrockene Substanz verlor bei 100° 10,4 pC. Wasser; für $\Theta_7H_6\Theta_4 + H_2\Theta$ berechnen sich 10,5 pC.

Es war also wie bei der Toluolsulfosäure neben der Hydroxylirung auch Oxydation der Θ-haltigen Seitenkette eingetreten.

Der Aetherauszug der von Bleizucker ursprünglich nicht gefällten Substanz gab nach dem Lösen in Wasser noch

einmal mit essigsaurem Blei eine gewisse Menge Niederschlag von protocatechusaurem Blei, von dem er durch Filtration getrennt wurde. Nach dem Entbleien des Filtrates, Eindampfen und Umkrystallisiren der allerdings geringen Menge zeigten sich Krystalle, der Paraoxybenzoësäure ähnlich, die auch im Schmelzpunkt (212°) und in den Reactionen damit übereinstimmten. Die lufttrockene Substanz verlor bei 100° 11,6 pC. Wasser und gab getrocknet bei der Verbrennung 60,2 pC. Є und 4,1 pC. H; für $Є_7H_6Θ_3$ berechnet 60,8 pC. Є und 4,3 pC. H; für $Є_7H_6Θ_3 + H_2Θ$ 11,5 pC. $H_2Θ$.

Diese Bildung von Paraoxybenzoësäure scheint bemerkenswerth, weil sie ein Beispiel von Rücksubstitution von H statt $SHΘ_3$ darstellt, ähnlich wie beim Schmelzen mancher Jod- und Bromproducte mit Kalihydrat eine solche Rücksubstitution von H statt Brom und Jod, wenn auch nicht häufig, beobachtet wurde. Eine Verunreinigung des schön krystallisirten, ganz homogenen kresolsulfosauren Kali's mit Kresolkalium kann, da die Materialien sehr sorgfältig dargestellt waren, nicht angenommen werden.

Die Mutterlauge dieser Paraoxybenzoësäure trocknete zu undeutlich krystallinischen braun gefärbten Massen ein. Ihre Menge war sehr gering. Die qualitativen Reactionen, namentlich die blauviolette Färbung durch Eisenchlorid und die schön violette bald verschwindende durch Chlorkalk machen es wahrscheinlich, dafs darin wirklich Orcin enthalten war. Zu genaueren Untersuchungen reichte die Quantität des Rückstandes nicht aus, wie denn überhaupt die Ausbeute an krystallinischen Producten bei diesem Versuche eine, im Verhältnifs zur angewendeten Menge kresolsulfosauren Kali's sehr unbedeutende war.

Es gelang nicht, durch verschiedene Dauer der Einwirkung des schmelzenden Kali's, durch Regelung der Tempera-

tur u. s. w. ein besseres Resultat zu erzielen. Protocatechusäure war immer das Hauptproduct der Reaction.

Es ist bemerkenswerth, dafs Orcin, wie ich mich durch mehrere Versuche überzeugt habe, beim Schmelzen mit Kali sich unter keinen Umständen in Protocatechusäure oder eine derselben isomere Säure überführen läfst und sich also dem Kresol in diesem Punkte nicht analog verhält, da sonst ebenfalls die Methylseitenkette in Carboxyl verwandelt werden müfste. Es scheint bei längerem Schmelzen nur flüchtige Oxydationsproducte zu liefern.

Metakresolsulfosäure wurde auf gleiche Weise, wie die Parasäure, dargestellt. Nach dem Sättigen mit kohlensaurem Baryt konnte durch Behandlung mit Barytwasser die beigemengte Parakresolsulfosäure als basisches Salz entfernt werden. Das Barytsalz wurde dann in das Kalisalz verwandelt und letzteres mit Kali verschmolzen. Die Reaction unterbricht man, wenn in Proben der Schmelze durch Ansäuren schweflige Säure entwickelt wird. Aether nimmt aus der sauren Masse wenig auf. Das vom Aether Ungelöste enthält kaum Spuren organischer Substanz mehr. Die Körper aus der ätherischen Lösung scheinen neu zu sein. Bleizucker giebt einen Niederschlag, der entbleit in kleinen farblosen Krystallen anschiefst, deren Lösung von Eisenchlorid bräunlichgrün gefärbt, auf Zusatz von Soda mifsfarbig wird. Chlorkalk giebt eine vorübergehend gelbröthliche Färbung, Kali färbt bleibend ziegelroth, Salpetersäure gelb.

Das vom Bleiniederschlag Abgelaufene zeigt nach dem Eintrocknen kaum Spuren von Krystallisation, giebt die Reactionen des vorigen Körpers mit Ausnahme der Färbung durch Eisenchlorid, die blauviolett ist. Die Menge beider Substanzen reichte kaum zu diesen wenigen Proben. Aus 10 Grm. Sulfosäure wurden kaum 50 Milligrm. der erwähnten Körper

erhalten. Auch hier scheint die Oxydation eine sehr weitgehende zu sein.

Orthokresolsulfosäure, eben so wie die vorigen erzeugt, giebt beim Schmelzen mit Kali nur etwas verunreinigte Protocatechusäure, die an ihrer Krystallgestalt, ihren Reactionen, an dem Schmelzpunkte und dem Krystallwassergehalte erkannt wurde.

Para- und Orthokresol erzeugen also durch weitere Hydroxylirung und Oxydation dieselbe Säure, gerade wie Para- und Orthooxybenzoësäure es thun, und es scheinen mir diese Thatsachen für die kürzlich von V. Meyer*) aus anderen Gründen gefolgerte Ansicht zu sprechen, dafs nämlich den Orthoverbindungen die Stellung 1.3 zukommt, da sonst die neu eintretenden Gruppen $SH\Theta_3$ resp. ΘH im einen Falle die vom Carboxyl entfernteste, im anderen die demselben zunächst liegende Stelle einnehmen müfsten.

Innsbruck, im März 1870.

Directe Umwandlung des Gährungsbutyljodürs in die Aminbase des Trimethylcarbinols und Umwandlung des Gährungsbutylamins in Trimethylcarbinol;

von *Eduard Linnemann.*

Zersetzt man die leicht aus Gährungsjodbutyl und trockenem cyansaurem Silber zu erhaltende schwach gelb gefärbte

*) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 1870, 116.

pulverige Masse mit schmelzendem Aetzkali, so erhält man eine organische Base, welche statt, wie zu erwarten, die Aminbase des ursprünglichen Alkohols zu sein, fast ausschliefslich die etwa 22° C. niedriger siedende Aminbase des Trimethylcarbinols vorstellt.

Bei Zersetzung des salpetrigsauren Salzes dieser Base, sowie bei Zersetzung des salpetrigsauren Gährungsbutylamins, welche letztere Base leicht nach Wurtz' Angabe zu erhalten ist, tritt in beiden Fällen, der Hauptsache nach, Trimethylcarbinol auf.

Eine nähere Beschreibung dieser Versuche folgt später nach.

Lemberg, den 15. Mai 1870.

Ueber das Tribromhydrin;

von *L. Henry* *).

Man nimmt allgemein, nach den Versuchen von Berthelot, an, dafs die bei 180° siedende, durch die Einwirkung des Fünffach-Bromphosphors auf das Dibromhydrin oder das Epibromhydrin gebildete Flüssigkeit das Tribromhydrin und dafs dieser Körper mit dem Allyltribromid isomer sei : einer unterhalb 16° starren, zwischen 217 und 218° siedenden Verbindung, welche Wurtz durch Behandlung des Allyljodürs mit Brom erhalten hat. Verschiedene theoretische Gründe, welche ich in einer ausführlicheren Abhandlung angeben werde und bezüglich deren ich hier nur auf die Identität des Trichlorhydrins und des Allyltrichlorids (Oppen-

*) Vom Verf. aus Compt. rend. LXX, 638 mitgetheilt.

keim) hinweisen will, liefsen mich an der Isomerie, um welche es sich hier handelt, zweifeln.

Die experimentale Untersuchung hat meine Zweifel gerechtfertigt und in vollem Mafse das bestätigt, was ich bezüglich der Identität des Allyltribromids und des Tribromhydrins vorausgesehen hatte.

Ich habe das Tribromhydrin mittelst Fünffach-Bromphosphors und sehr reinen Dibromhydrins dargestellt *). Ich brauche mich hier nicht mit einer Beschreibung der Einzelnheiten der Reaction aufzuhalten. Das Phosphoroxybromid wurde mittelst Wasser zersetzt und das rohe Product dann

---

*) Diese beiden Körper wurden in Mengen angewendet, welche ihren Moleculargewichten proportional sind; man läfst das Dibromhydrin tropfenweise auf den Fünffach-Bromphosphor fallen.

Das Dibromhydrin war nach Berthelot's Verfahren durch die Einwirkung von Dreifach-Bromphosphor auf syrupdickes Glycerin erhalten; man läfst die erstere Verbindung ganz allmälig zu der letzteren, im Beginne der Operation schwach erwärmten treten.

Von etwa 1600 Grm. Dreifach-Bromphosphor, welche ich in drei Operationen auf 1500 Grm. Glycerin einwirken liefs, habe ich über 800 Grm. rohes Dibromhydrin erhalten.

Nach den zur Gewinnung des Dibromhydrins im reinen Zustande nöthigen Rectificationen habe ich aus diesem Rohproduct eine gewisse Menge einer Flüssigkeit abgeschieden, deren specif. Gewicht gröfser war als das des Wassers und welche unterhalb 100° siedete. Diese Flüssigkeit besteht zum gröfseren Theile aus Allylbromür C_6H_5Br; nach Behandlung mit Aetzkali, um das Acroleïn zu zerstören, konnte ich etwa 30 Grm. Bromür, dessen Siedepunkt bei ungefähr 70° lag, abscheiden. Man sieht, dafs die Menge dieses Productes zwar nicht gerade erheblich, aber doch sehr bemerklich ist.

Die Bildung des Allylbromürs unter diesen Umständen beruht ohne Zweifel, wie die des Allyljodürs bei der Einwirkung der Jodverbindungen des Phosphors auf das Glycerin, darauf, dafs eine kleine Menge Tribromhydrin, welches sich als accessorisches Product bilden würde, gegen das Ende der ersten Destillation durch die Hitze zerstört wird.

mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium geschüttelt, um es von Bromwasserstoffsäure zu befreien. Es bleibt nach dieser Behandlung eine stark braunroth gefärbte ölige Flüssigkeit von grofsem specifischem Gewichte, so dafs Chlorcalcium auf ihr schwimmt. Nach dem Entwässern wurde das Product der Destillation unterworfen. Bei Einwirkung der Hitze schwärzt es sich zuerst; während der ganzen Dauer der Destillation entwickelt sich Bromwasserstoffsäure in reichlicher Menge *), das Thermometer steigt rasch auf 200 bis 210°, bei welcher Temperatur die Flüssigkeit überzugehen beginnt, und dann bleibt während der ganzen Dauer der Operation die Temperatur zwischen 218 und 221° constant; schliefslich tritt noch einmal ein erhebliches Steigen des Thermometers ein; in der Retorte bleibt ein ziemlich unbeträchtlicher kohliger Rückstand. — Das Destillat, welches viel Bromwasserstoffsäure aufgelöst enthält, ist beinahe farblos; nachdem es wiederum von dieser Säure mittelst kohlensauren Natriums befreit und sorgfältig entwässert worden war, wurde es abermals rectificirt, und nun ging es, ohne Zersetzung zu erleiden, bei 219 bis 221° über. Zwei von meinem Assistenten Dr. Radziszewski ausgeführte Bestimmungen ergaben in diesem Präparate 85,16 und 85,13 pC. Brom; nach der Formel $C_3H_5Br_3$ berechnen sich 85,40 pC.

So dargestellt zeigt das Tribromhydrin ganz dieselben Eigenschaften wie das Allyltribromid. Es bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine neutrale, schwach ätherartig aber nicht unangenehm riechende, farblose Flüssigkeit, welche das specif. Gewicht = 2,407 bei + 10° ergab, in Wasser un-

*) Diese Entwickelung von Bromwasserstoffsäure beruht ohne Zweifel auf der durch die Hitze bewirkten Zersetzung der Bromphosphorsäure-Aether des Glycerins, welche Aether in Folge der Einwirkung des Phosphoroxybromids auf das Dibromhydrin gebildet werden.

löslich ist und bei 219 bis 220° siedet. In der Kälte erstarrt es zu feinen, prismatisch-verlängerten Krystallen, die zwischen 16 und 17° schmelzen *). Aetzkali wirkt auf es unter denselben Bedingungen wie auf das Allyltribromid ein, und giebt dieselben Producte, welche man auch mit dem letzteren erhält. Ich habe den einen und den anderen dieser beiden Körper mit Aetzkalistücken in einer in ein Oelbad getauchten Retorte erhitzt; eine sehr lebhafte Einwirkung macht sich bei 140 bis 150° bemerkbar, das Destillat besteht aus einer wässerigen Schichte und einer specifisch schwereren öligen Flüssigkeit; die letztere siedet gröfstentheils bei etwa 145°, und *scheint* ein Gemisch von Epibromhydrin $(C_3H_5)BrO$, welches bei 138 bis 140° siedet, und von Epidibromhydrin $C_3H_4Br_2$, welches bei 150 bis 152° siedet, zu sein **). Ich beabsichtige, später auf diese Reaction zurückzukommen, aber ich will jetzt schon constatiren, dafs das Tribromhydrin und das Allyltribromid sich bei der Einwirkung von Aetzkali in derselben Weise verhalten.

Ich mache schliefslich noch darauf aufmerksam, dafs Berthelot in seiner Abhandlung ***) unter den Producten

---

*) Ebenso wie das Allyltribromid besitzt auch das Tribromhydrin in hohem Grade die Fähigkeit, noch unterhalb seines Schmelzpunktes flüssig zu bleiben; es kann lange Zeit unterhalb 16° den flüssigen Zustand beibehalten, aber es erstarrt, wenn man ein Stückchen eines schon gebildeten Krystalles derselben Substanz oder auch von Allyltribromid hineinwirft; diese Eigenthümlichkeit zeigt wohl auch, dafs man es hier mit zwei identischen Körpern zu thun hat.

**) Eine Bestimmung des Bromgehaltes in dem gegen 145° siedenden Antheil ergab 71,4 pC. Br; diefs ist nahezu das Mittel zwischen dem Bromgehalt des Epibromhydrins und dem des Epidibromhydrins:

C_3H_5BrO	Br = 58,39 pC. . . .	Siedep. 138-140°
$C_3H_4Br_2$	Br = 80,00 pC. . . .	Siedep. 158-152°
Im Mittel	69,19	145

***) Berthelot und de Luca, Ann. chim. phys. [3] XLVIII, 320; diese Ann. CI, 76 f. *D. R.*

der Einwirkung des Fünffach-Bromphosphors auf das Dibromhydrin neben seinem (gegen 180° siedenden) Tribromhydrin eines gegen 210° siedenden Productes erwähnt, welches er als ein Hydrat des Tribromhydrins betrachtet. Nach seiner Angabe „geht gegen 210° eine eigenthümliche Verbindung $C_6H_7Br_3O_2$ über, welche als ein Hydrat des Tribromhydrins, $C_6H_5Br_3 + 2HO$, oder als eine Bromwasserstoffverbindung des Dibromhydrins, $C_6H_6Br_2O_2 + HBr$, betrachtet werden kann, und welche durch feuchtes Silberoxyd bei 100° in derselben Weise wie das Tribromhydrin, unter Wiederbildung von Glycerin, zersetzt wird; die Verbindung ergab 12,2 pC. C, 2,7 pC. H und 79,0 pC. Br, während sich nach der Formel $C_6H_5Br_3 + 2HO$ 12,0 pC. C, 2,3 pC. H und 80,0 pC. Br berechnen." — Ich glaube, dafs man bezüglich der Natur dieses Productes nicht in Zweifel sein kann; es ist Tribromhydrin selbst, noch nicht ganz rein.

Ueber das Eucalyptol;

von *S. Cloës* *).

Die Blätter von *Eucalyptus globulus*, einem in Tasmania einheimischen und jetzt auch im südwestlichen Europa vielfach gepflanzten Baume, enthalten ein flüchtiges Oel. Frische Blätter junger, zu Paris gewachsener und vom Froste getroffener Pflanzen gaben bei der Destillation mit Wasser 2,75 pC., vor einem Monat gepflückte trockene Blätter von Bäumen von Hyères etwas über 6 pC., fünf Jahre lang aufbewahrte, ganz trockene, von Melbourne gebrachte Blätter

*) Im Auszug aus Compt. rend. LXX, 687.

etwas über 1,5 pC. flüchtiges Oel. Letzteres ist sehr dünnflüssig, kaum gefärbt, dem Campher ähnlich aromatisch riechend. Der Destillation unterworfen beginnt es gegen 170° zu sieden; das Thermometer steigt rasch auf 175° und bleibt hier stationär, bis etwa die Hälfte des Productes übergegangen ist; ein anderer Theil des flüchtigen Oeles geht zwischen 188 und 190° über und ist ein Gemenge mehrerer Producte; endlich erhält man bei fortgesetztem Erhitzen eine kleine Menge einer oberhalb 200° sich verflüchtigenden Flüssigkeit.

Zur Reinigung des zwischen 170 und 178° Uebergegangenen hat man es erst mit festem Kalihydrat, dann mit geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung zu bringen; wird die Flüssigkeit dann nochmals destillirt, so erhält man eine sehr bewegliche, farblose, regelmäfsig bei 175° siedende Flüssigkeit: das *Eucalyptol*. Es hat das spec. Gewicht 0,905 bei 8°; es lenkt die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts ab (das moleculare Drehungsvermögen [α] ist = + 10,42° für eine Länge von 100mm). Es bleibt bei 3stündigem Erkalten auf — 18° (in einer Mischung aus Schnee und Kochsalz) flüssig. Mit Luft gemischt dampfförmig eingeathmet schmeckt es erfrischend und angenehm. Es ist wenig löslich in Wasser, vollständig löslich in Alkohol, welche Lösung, wenn sehr verdünnt, rosenähnlich riecht.

Die Zusammensetzung des Eucalyptols ergab sich entsprechend der Formel $C_{24}H_{20}O_2$ *); die Dampfdichte wurde = 5,92 gefunden, während sie sich für die angegebene Formel und normale Condensation zu 6,22 berechnet.

Gewöhnliche Salpetersäure greift das Eucalyptol langsam an; es entsteht u. a., doch nur in geringer Menge eine, wahrscheinlich der Camphersäure analoge stickstofffreie kry-

*) C = 6; H = 1; O = 8.

stallisirbare Säure. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich das Eucalyptol schwarz; das sich selbst überlassene Gemische scheidet bei nachherigem Behandeln mit Wasser einen Körper von theerartiger Consistenz aus, aus welchem man durch Destillation einen flüchtigen Kohlenwasserstoff erhält.

Bringt man in einem Destillationsapparat gleiche Gewichte Eucalyptol und Phosphorsäure-Anhydrid zusammen, so findet nicht unmittelbar Einwirkung statt, aber nach fünf Minuten erhitzt sich das Gemische, ein Theil der Flüssigkeit geht über, die Phosphorsäure färbt sich braun und wird zu einer pechartigen Masse, während der nicht aufgelöste Theil oben aufschwimmt. Werden die Flüssigkeiten vereinigt mit dem in der Retorte enthaltenen Ueberschusse von Phosphorsäure erhitzt, so erhält man eine farblose, regelmäfsig bei 165° siedende Flüssigkeit vom specif. Gewicht 0,836 bei 12°, deren Zusammensetzung $C_{24}H_{18}$ sich von der des Eucalyptols durch einen Mindergehalt an 2 HO unterscheidet; die Dampfdichte dieses, als *Eucalypten* bezeichneten und dem Cymen correspondirenden Körpers wurde = 5,3 gefunden. — Die Einwirkung des Phosphorsäure-Anhydrids läfst aufserdem eine oberhalb 300° siedende Flüssigkeit entstehen, deren Zusammensetzung genau die des Eucalyptens ist; ein Versuch, für diesen als *Eucalyptolen* unterschiedenen Körper die Dampfdichte bei 445° zu bestimmen, scheiterte daran, dafs derselbe bei dieser Temperatur sich zu zersetzen beginnt.

Leitet man trockenes Chlorwasserstoffgas in, auf 0° erkaltetes Eucalyptol, so wird das Gas in grofser Menge absorbirt und das Product wird zuletzt zu einer krystallinischen, mit einer violettblauen Flüssigkeit durchtränkten Masse; diese läfst jedoch bald reichliche Säuredämpfe entweichen, die Krystalle verflüssigen sich, die blaue Flüssigkeit wird braun

und dann allmälig farblos, und in Tröpfchen scheidet sich Wasser aus, fast die ganze Menge der absorbirten Chlorwasserstoffsäure enthaltend. Das schliefsliche Resultat der Reaction ist wiederum ein Kohlenwasserstoff, welcher gegen 168⁰ siedet und mit dem Eucalypten identisch zu sein scheint.

Nach der Zusammensetzung und den chemischen Eigenschaften des Eucalyptols wäre dasselbe als ein Homologes des Camphers zu betrachten; aber dem stehen die physikalischen Eigenschaften der beiden Substanzen entgegen, und namentlich, dafs der Siedepunkt des Camphers bei 204⁰, der des Eucalyptols bei 175⁰ liegt.

Ueber die Einwirkung des Schwefelsäure-Anhydrids auf Kohlenstoffsuperchlorid;

von *P. Schützenberger* *).

Löst man Schwefelsäure-Anhydrid in einem Ueberschusse von Kohlenstoffsuperchlorid $\mathrm{CCl_4}$, so beobachtet man sofort die Entwickelung eines starken Geruches nach Phosgengas. Die Lösung entwickelt bei dem Erwärmen im Wasserbad in regelmäfsiger Weise Chlorkohlenoxydgas, welches man eben so leicht aufsammeln kann wie jedes andere Gas.

Wenn die Entwickelung dieses Gases aufhört (die Menge desselben hängt von der angewendeten Quantität Schwefelsäure-Anhydrid ab), so bleibt in der Retorte eine rauchende Flüssigkeit. Diese giebt bei der Destillation zuerst eine gegen 75⁰ übergehende Flüssigkeit; diefs ist das überschüssig vorhandene Kohlenstoffsuperchlorid. Dann steigt das Ther-

---

*) Compt. rend. LXIX, 352.

mometer auf 130°, bei welcher Temperatur fast die ganze Menge der Flüssigkeit übergeht.

Man erhält auf diese Art eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche durch Wasser augenblicklich zu Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure zersetzt wird; sie siedet bei 130° und giebt bei der Analyse Zahlen, welche zu der Formel $S_2O_5Cl_2$ führen. Dieses Schwefeloxychlorür wäre also identisch mit dem von H. Rose durch Einwirkung des Schwefelsäure-Anhydrids auf den Halb-Chlorschwefel Cl_2S_2 dargestellten.

Hiernach kann die Einwirkung des Schwefelsäure-Anhydrids auf das Kohlenstoffsuperchlorid ausgedrückt werden durch die Gleichung:

$$S_2O_6 + CCl_4 = S_2O_5Cl_2 + CCl_2O.$$

Diese Reaction könnte verallgemeinert werden; so hätte man für das Chloroform:

$$S_2O_6 + CHCl_3 = S_2O_5Cl_2 + \underset{\text{Formylchlorür.}}{CHOCl}$$

Das Gemische von Schwefelsäure-Anhydrid und Kohlenstoffsuperchlorid gab nach dem Erhitzen mit einem Ueberschusse von Benzin auf 100° und Behandlung des Reactionsproductes mit Wasser Chlorwasserstoffsäure, Sulfobenzin, phenylschweflige Säure und eine sehr merkliche Menge Benzoësäure.

Die Bildung der Benzoësäure unter diesen Umständen ist um so bemerkenswerther, da das Benzin mit Phosgengas für sich erhitzt keine Spur von derselben giebt, wie die Versuche von Berthelot nachgewiesen haben.

Ausgegeben am 22. Juni 1870.

Druck von Wilhelm Keller in Giessen.